AO 3552

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

DE I

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE L'ABSORPTION MULTIPHONON DANS LE FLUORURE DE MAGNESIUM

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

Claude BENOIT

JURY : Mlle A. M. VERGNOUX, professeur — Président
M. A. KASTLER, membre de l'Institut
M. C. DELOUPY, professeur
M. L. CECCHI, professeur
} Assesseurs

SEPTEMBRE 1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0017

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE L'ABSORPTION MULTIPHONON DANS LE FLUORURE DE MAGNESIUM

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

Claude BENOIT

JURY : Mlle A. M. VERGNOUX, professeur — Président

M. A. KASTLER, membre de l'Institut
M. C. DELOUPY, professeur
M. L. CECCHI, professeur
} Assesseurs

SEPTEMBRE 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Doyen : M. P. DUMONTET

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. BENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	CH.BOUHET

Professeurs titulaires :

M.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.	J.P. ROIG	Physique
M.	P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographi
Mle	O. TUZET	Zoologie
M.	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Mle	A.M. VERGNOUX	Physique
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.P.)
M.	E. KAHANE	Chimie Biologique
M.	J. J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	B. CHARLES	Mathématiques pures
M.	J. MOTTE	Biologie Végétale
M.	R. JOUTY	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	A. CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse supérieure

M.	J. ROBIN	Physique
M.	A. POTIER	Labor. des Acides Minéraux
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U.P.)
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique
M.	A. BONNET	Botanique
M.	G. LAMATY	Chimie

Professeurs sans chaire

Mme	M.L. POUCQUES	Botanique (C.S.U.P.)
M.	P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie
Mme	S. ROBIN	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)
M.	E. GROUBERT	Physique

Mme H. GUASTALLA ..... Biologie Physico-Chimique

M. F. PROUST ..... Géologie

Mle A. BAILLETTE ..... Mathématiques (C.S.U.P.)

M. A. BASSOMPIERRE ..... Physique

M. R. MARTY ..... Psychophysiologie

M. M. MAURIN ..... Chimie

M. N. ROBY ..... Mathématiques

Mme N. PARIS ..... Physiologie végétale

Professeurs Associés

M. E. AKUTOWICZ ..... Mathématiques

M. A. MICALI ..... Mathématiques

M. C. VAGO ..... Biologie animale

M. K. KOHLER ..... Biochimie

M. C. QUATE ..... Physique

Maîtres de Conférences

M. R. GAUFRES ..... Chimie

M. J. J. SOULIER ..... Chimie (C.S.U.P.)

M. J. PARIS ..... Zoologie

M. P. MOLINO ..... Mathématiques

M. G. BOUGNOT ..... Physique

M. Y. GUITTON ..... Physiologie végétale (C.S.U.P.)

M. G. GOMBRE ..... Physique (C.S.U.P.)

M. C. PUISSEGUR ..... Biologie Animale (C.S.U.P.)

M. P. VIALLET ..... Chimie (C.S.U.P.)

M. J.M. MORETTI ..... Chimie

M. L. THALER ..... Géologie

M. J. LEGRAND ..... Physiologie animale

M. M. ROUZEYRE ..... Physique

M. P. SABATIER ..... Mathématiques

M. Ch. CASTAING ..... Mathématiques

M. J. D. BAYLE ..... Physiologie animale

Mme M. HAKIM ..... Mathématiques

M. R. HAKIM ..... Mathématiques

M. M. BAUSSET ..... Mathématiques

M. J. M. MORETTI ..... Chimie

M. G. LOUPIAS ..... Mathématiques

M. G. MASCHERPA ..... Chimie

Maîtres de Conférences Associés

M. Y. CORMARY ..... Géologie

M. D. DULL ..... Chimie

Chargés d'Enseignement

M. M. LEFRANC ..... Mathématiques

Mle Ch. BARBANCE ..... Mathématiques.

Ce travail a été effectué sous la direction de Mlle le Professeur A.M. VERGNOUX à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour l'aide fort précieuse dont elle m'a constamment fait bénéficier.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. le Professeur A. KASTLER qui a bien voulu faire partie du Jury, pour ce bienveillant témoignage d'intérêt.

Je remercie également MM. les Professeurs C. DELOUPY et D. CECCHI d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Je remercie également les membres du laboratoire de calcul de l'Ecole mohammedia à Rabat, où j'effectue mon service national au titre de la Coopération, pour l'aide qu'ils m'ont apportée et grâce à laquelle j'ai pu terminer ce travail.

Je remercie également tous les membres de mon laboratoire pour l'aide efficace et sympathique qu'ils m'ont si souvent donnée.

INTRODUCTION

L'interprétation de la dynamique vibrationnelle des cristaux de haute symétrie (par exemple cubique) faisant état de modèles assez simples et utilisant les résultats des spectrographies I.R. et Raman, ainsi que ceux de la diffusion inélastique des neutrons, a été tentée par plusieurs auteurs, en particulier pour les halogénures alcalins.

Mais des travaux de cet ordre sur des cristaux de symétrie moindre, nettement plus difficiles sont extremement rares.

Nous avons tenté une telle étude sur un monocristal de fluorure de magnésium, de symétrie quadratique et nous nous sommes plus particulièrement attachés à l'interprétation des effets optiques anharmoniques dans ce cristal.

Ceci nécessitait l'étude précise des effets infrarouge du 2ème ordre ; dans le chapitre I sont décrits en détails les améliorations notables apportées à un spectromètre I.R. à haute performance, entièrement construit au laboratoire, à partir de 1963 , par M. CADENE et moi-même .

Les spectres de transmission entre 8 et 13 , et pour une très large gamme de températures sont donnés dans le chapitre II, c'est leur interprétation qui sera l'objet principal de ce travail.

A cet effet, il était d'abord nécessaire de rappeler la théorie des vibrations d'un tel réseau cristallin ;

nous avons essayé dans le chapitre III de lui donner une formulation originale, utilisant les résultats de l'algèbre linéaire.

Dans le chapitre suivant est abordée, de façon assez générale, la réponse anharmonique d'un cristal à une excitation infrarouge et son application au F_2Mg.

Enfin d'autres résultats sont encore nécessaires ; ce sont les courbes de dispersion des phonons ; elles ont été obtenues, d'une part d'après les calculs du modèle de KATIYAR et KRISHNAN, d'autre part à l'aide des mesures faites directement et pour la 1ère fois sur le spectromètre à neutrons de Saclay par D.CRIFIER et nous-même ; ceci fait l'objet du chapitre V.

Enfin l'étude compte des règles de sélection des effets I.R. et Raman, dans la 1ère zone Brillouin a pu être faite, en appliquant la théorie des groupes, dans le chapitre VI ; elle est indispensable pour éliminer certaines combinaisons du 2ème ordre.

C'est à l'aide de l'ensemble de ces "matériaux" expérimentaux et théoriques que sont enfin proposées au chapitre VII l'interprétation et la discution des résultats des spectres I.R. du F_2Mg, ainsi que leur variation en fonction de la température.

CHAPITRE I

Description d'un spectromètre infrarouge construit au laboratoire.

I. Introduction.

Les spectromètres que l'on trouve dans l'industrie ont souvent de grandes qualités optiques et mécaniques ; mais ils sont conçus pour des utilisateurs qui demandent la plus part du temps, une grande rapidité d'information et une simplicité de manoeuvre. Pour les physiciens ils ont un grand défaut : prévu dans un but déterminé, se pliant parfois à des considérations esthétiques, ils se prêtent mal aux transformations exigées par des expériences nouvelles.

Aussi avons-nous plutôt cherché à construire entièrement un appareil en nous attachant particulièrement à la souplesse d'emploi. Rappelons brièvement les qualités que nous avons exigées de celui-ci :

- le déroulement d'expériences de plus en plus précises exige le contrôle de tous les facteurs qui y interviennent. Il est alors inadmissible de placer l'échantillon à l'entrée du spectromètre où il est éclairé par la totalité du spectre. Il est en effet certain que les radiations excitent des modes de vibrations qui sont en intéractions , la chaleur n'étant qu'un cas particulier ; de plus l'échauffement de l'échantillon est très génant surtout en basse température.

Il est alors préférable d'éclairer le cristal avec de la lumière monochromatique.

- Il était nécessaire de prévoir pour une longueur d'ordre donnée la comparaison de plusieurs échantillons (dont une référence)

- Nous voulions un entrainement linéaire en longueur d'onde , une gamme de vitesses d'exploration étendue, une programmation d'ouverture de fentes.

- Enfin nous choisissions un système dispersif à réseau avec séparateur d'ordre à prisme permettant d'explorer un domaine s'étendant de 0,8 μ à 30 μ environ.

- Il devait aussi être possible de transformer rapidement l'appareil, d'y ajouter des mécanismes, de pouvoir agir facilement de l'extérieur, l'appareil étant isolé sous atmosphère contrôlée.

Les détails de ces diverses éxigences ont déjà en partie été décrits dans la thèse de C. DELOUPY (1)
La Construction de cet appareil, réalisé en collaboration avec M. CADENE, a été entreprise en octobre 1963. Il était pratiquement terminé en juin 1965 (2). Depuis certains détails ont été modifiés et certaines améliorations ont été apportées: c'est surtout ce que nous développerons ici, après avoir rapidement décrit l'appareil.

II. Description

A) Les trois caractéristiques principales d'un spectromètre sont (3)

- Le pouvoir de résolution $R = \dfrac{\lambda}{d\lambda}$

- La dispersion $\frac{d\beta}{d\lambda}$ où β est l'angle de diffraction.

- La luminosité, paramètre lié à la qualité des réseaux et aux caractéristiques géométriques de l'appareil. Ces trois qualités sont en principe indépendantes. Cependant en pratique, le type de montage employé introduit des relations entre elles. Dans les spectromètres classiques, en infrarouge (nous mettons à part les spectromètres type GIRARD à grilles), la résolution est limitée par la largeur des fentes, ceci pour 2 raisons : les récepteurs infrarouges ne sont pas des plus semsibles et, même pour les régions de grande sensibilité, on obtient rapidement un phénomène de diffraction à la fente d'entrée (à partir 5-6/100 de mm pour une région de 5-10 μ dans le spectre).

Pour un miroir collimateur de distance focale f la dispersion linéaire est

$$\frac{dx}{d\lambda} = f \frac{d\beta}{d\lambda}$$

Pour avoir une grande dispersion, c'est à dire une grande résolution pour une fente donnée, il faut une grande distance focale. Cependant pour un réseau donné, une grande distance focale implique une petite ouverture pour le faisceau, d'où un flux faible. Il faudra donc de grands réseaux pour compenser cette perte de flux : les appareils de grandes performances sont donc des appareils très grands. Les différentes études faites précédement (4) montrent que le flux est maximum pour une résolution donnée lorsque les fentes d'entrée et sortie sont égales. Le flux alors est égal à

$$\Phi = \frac{\tau B S h \lambda^2}{R^2} \left(\frac{d\beta}{d\lambda}\right)$$

ou τ est le coefficient de transmission de l'appareil.

B la lumière de la source.

S l'aire de section droite du faisceau de sortie.

h la hauteur des deux fentes (ou de la fente de sortie)

L'étude de cette quantité montre que l'on a intérêt à utiliser le réseau dans le montage Littrow avec le plus grand angle de blaze possible. C'est le montage que nous avons adopté.

B) Description des dispositifs optiques (fig. 1 et 2)

1º) Ensemble monochromateur (fig. 1)

- Bloc source S

Les sources utilisées sont : une lampe Philips à filament plat de tungstène pour le proche infrarouge ($\rightarrow 2\,\mu$) et un globar pour le reste du spectre soit de $2\,\mu$ à $30\,\mu$.

Les deux sources sont dans la même enceinte refroidie par circulation d'eau et sur un même socle. Celui-ci peut être translaté afin de changer les sources.

Le faisceau, séparé par 2 miroirs plans M_1 et M_2, est envoyé sur deux miroirs sphériques M_2, M'_2 de 100mm de diamètre et de 500mm de distance focale. Puis les deux faisceaux sont concentrés soit directement, soit après réflexion sur la pale du chopper P, sur la fente d'entrée F_1. Cette partie est prévue pour l'emploi ultérieur d'un système double faisceau. Actuellement nous utilisons l'appareil en simple faisceau et l'un des deux trajets est inutilisé.

- Système monochromateur proprement dit.

La fente d'entrée F_1, la fente de sortie F_2, les deux miroirs de renvois M_4 et M_6 et le miroir collimateur M_5 sont symétriques par rapport à un plan vertical joignant l'axe de rotation du réseau et le centre de M_5. Cette disposition et la position

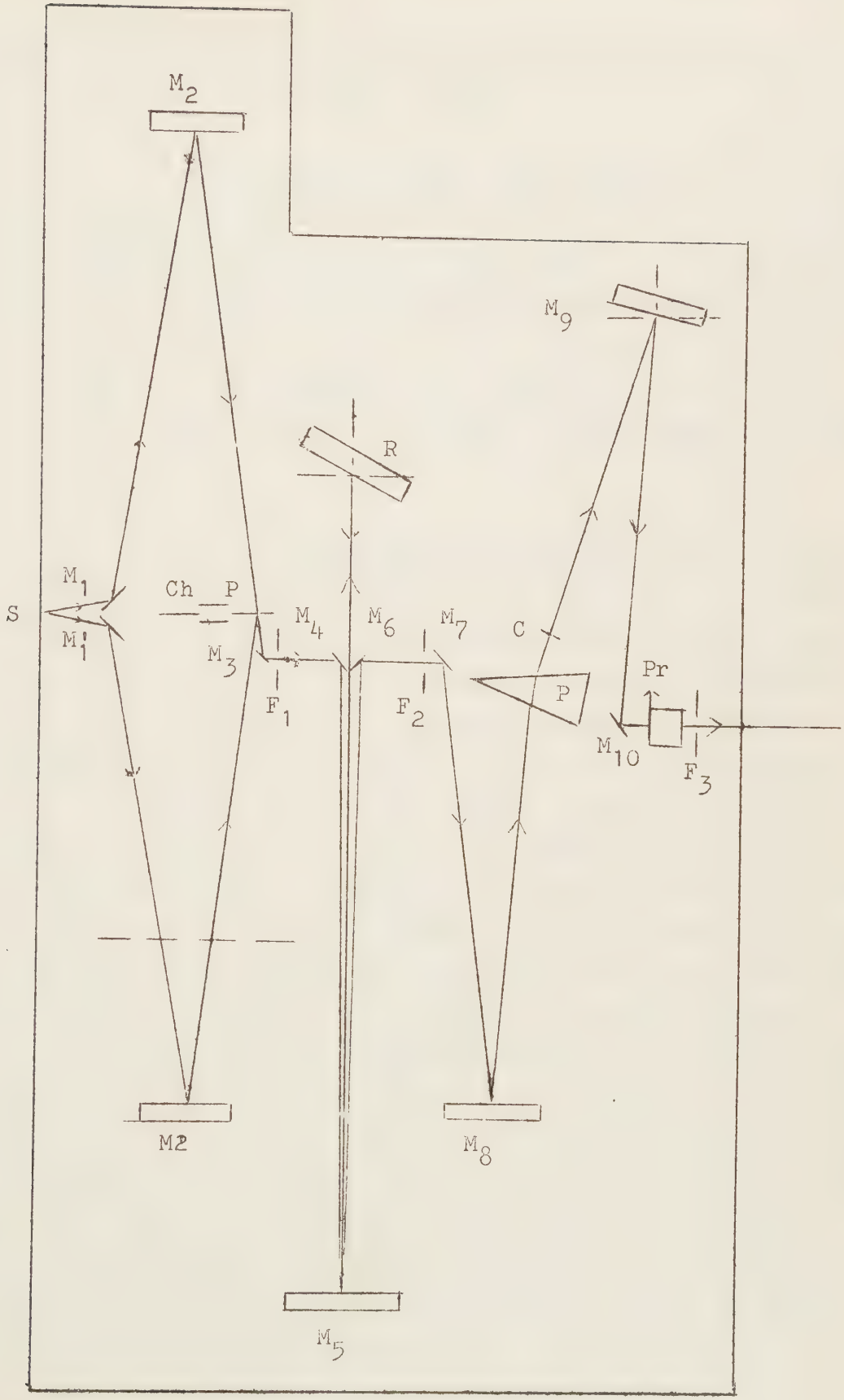


Fig 1 :ensemble monochromateur (ech: 3/20)

des miroirs M_4 et M_6, situés dans le faisceau, diminuent considérablement les abérrations.

Le faisceau issu de F_1 atteint le réseau R après réflexion sur M_4 et M_5. Il est repris dans la direction incidente par M_5 et est concentré sur F_2 après réflexion sur M_6. C'est donc un montage Littrow. Pour explorer un spectre allant de 0,8 μ à 30 μ nous avons adopté un ensemble de trois réseaux échelettes ayant comme angle de blaze 26º et longueur d'onde au blaze respectivement 3 μ, 12 μ et 22 μ.

Les dimensions des réseaux sont de 100 mm x 120mm. La distance focale du miroir M_5 est de 750 mm. Les réseaux diaphragment le faisceau. On obtient donc une ouverture moyenne de f/6,32. Cette ouverture quoique peu importante peut tout de même produire des aberrations non négligeables. Cependant, le fait que l'on travaille trés prés de l'axe de M_5 ($\sim$ 1º) et seulement avec des fentes verticales, produit une excellente image de F_1 sur F_2. L'inconvénient de placer les petits miroirs M_4 et M_6 dans le faisceau où ils produisent une ombre portée sur les réseaux, est donc largement compensé par une bonne résolution provenant d'une très bonne image de F_1. De plus cette absence d'aberrations nous permet d'employer des fentes rectilignes pouvant être usinées avec une grande précision. Les miroirs M_4 et M_6 sont biseautés et ont 15mm x 20mm de dimension. Ils sont inclinés à 45º sur le faisceau. Ils diminuent donc le flux de 4% environ. De plus le miroir M_6 envoie une partie du faisceau incident non résolu directement sur la fente de sortie F_2. Ce qui est un gros inconvénient. Nous verrons plus loin comment on élimine ce faisceau parasite.

Les systèmes d'ouverture des fentes F_1 et F_2 sont tels que les largeurs de ces fentes sont toujours égales. Leur hauteur totale prévue est de 30mm. Nous n'en utilisons que 15 actuellement. Les trois réseaux sont portés par un seul mécanisme mobile sur un axe vertical. Le mécanisme tourne autour d'un axe horizontal et permet le remplacement rapide et précis des réseaux.

Séparateur d'ordre et polarisation du faisceau

Il est constitué par les miroirs M_7, M_8, le prisme, les miroirs M_9, M_{10}, le polariseur et la fente de sortie F_3. Les deux miroirs M_8 et M_9 sont sphériques de 100mm de diamètre et 500mm de distance focale. Afin de séparer les différents ordres dans tout le spectre étudié pour chaque réseau nous avons été amené à utiliser 3 prismes:

ClNa (angle 30º), KBr (angle 25º et Cs Br(angle 25º).

Malgré certains inconvénients:fragilité, propriétés hygroscopiques,mécanisme compliqué de rattrapage de la déviation du faisceau, encombrement, nous avons préféré les prismes du fait de leur grand pouvoir de transmission et de la bonne séparation des ordres qu'ils produisent. Le miroir M_9 est monté sur un axe et assujetti à un mécanisme permettant de rattraper la variation de la déviation du faisceau due à la dispersion des prismes. Nous avons placé entre le miroir M_{10} et la fente de sortie F_3 un polariseur à lames de sélénium pouvant tourner de 90º et pouvant être éliminé du faisceau. Enfin le faisceau non résolu envoyé par M_6 à travers F_2 est un faisceau parallèle et est donc concentré en un point par M_8. On place en ce point un

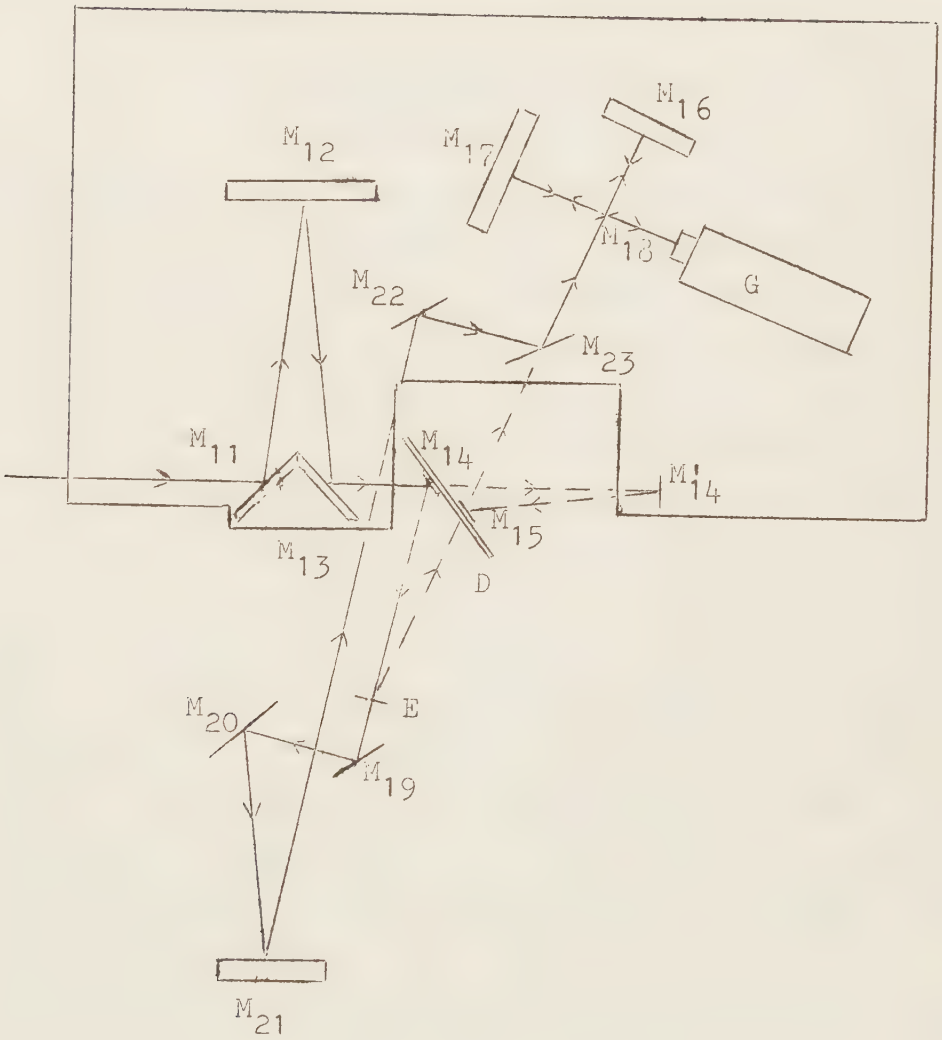


Fig 2 : ensemble récepteur (ech: 3/20)

petit cache C. Le cache est déjà dans l'ombre portée des miroirs M_4 et M_6 et donc ne diminue pas l'énergie du faisceau. Ceci nous a permis de le placer après le prisme et de le prévoir assez large afin d'éliminer toute la lumière parasite.
Le faisceau sortant de F_3 est donc un faisceau monochromatique.

2) Bloc utilisation et réception. (fig. 2)

Le faisceau est repris par un système de deux miroirs plans M_{11} et M_{13} et un miroir sphérique M_{12} de 150m de et 300m de focale. Ce système permet de faire varier l'ouverture du faisceau et la grandeur de l'image de F_3. Cette image est, soit formée sur un miroir de référence M'_{14}, soit envoyée sur l'échantillon E. Le choix s'effectuant à l'aide d'un disque tournant D. Si l'échantillon est étudié en transmission le faisceauest repris par les miroirs M_{19}, M_{20}, M_{21}, M_{22}, M_{23}. S'il est étudié en réflexion, M_{23} est enlevé et le faisceau revient directement sur le bloc récepteur. M'_{14} sert de référence dans le cas d'une étude rapide par réflexion. Dans les expériences de basses températures le cryostat est placé en E. Le faisceau est concentré sur le récepteur après réflexion sur M_{16}, M_{18} et M_{17}. Ce système permettant de diminuer énormément les aberrations et d'obtenir une très bonne image de F_3.
Le récepteur utilisé est un récepteur pneumatique type Golay.

C) Description des dispositifs mécaniques (Fig.3)

Les mécanismes ont été étudiés afin de donner, dans un souci constant de précision et de fidélité, une grande souplesse dans l'utilisation de l'appareil. Les buts à atteindre étaient :

- Une rotation parfaite du réseau produisant un défilement linéaire en longueur d'onde ; on devait synchroniser

avec cette rotation celle du miroir M_9, l'ouverture de F_1 et F_2 tout en laissant la possibilité d'une commande manuelle pour chacun des mécanismes.

- Des dispositifs périphériques permettant de contrôler le défilement du spectre (compteur, prise du spectre point par point, rotation du disque D, topage, etc...).

La conception générale des mécanismes repose sur le principe suivant : une vis - mère traverse l'appareil et sur cette vis se branchent tous les autres mécanismes. Il y a alors synchronisation entre tous les mécanismes. De plus ceux-ci travaillent toujours dans le même sens , donc en rattrapant le jeu. La synchronisation avec le disque tournant et le secteur à cristaux se fait électriquement.

Le moteur synchrone Crouzet M entraine la vis - mère V par l'intermédiaire de l'embrayage électromagnétique Warner EM, les pignons P_4, P_3 (limiteur de couple), P_2, P_1. La vis - mère entraine le compteur C.M., le chariot C, les axes A_1 et A_2. Elle porte de plus à une extrémité une roue à crans qui enclanche le minirupteur T et produit ainsi un système de topage ; à une autre extrémité une grande roue dentée L_d de 200 dents et de 290mm de diamètre, sert à la prise du spectre point par point.

- <u>Entrainement du réseau</u>

Le chariot C porte un plan (miroir optiquement plan) perpendiculaire à la vis - mère. La vis est parallèle à la bissectrice de l'angle des faisceaux incident et réfléchi sur le réseau. L'axe du système porte-réseau est vertical. Un levier L_1 fixé à cet axe appuie continuellement sur le plan. Si le plan passant par l'axe du porte réseau et l'extrémité du levier est perpendiculaire à la normale du réseau, l'entrainement de celui - ci est linéaire en longueur d'onde.

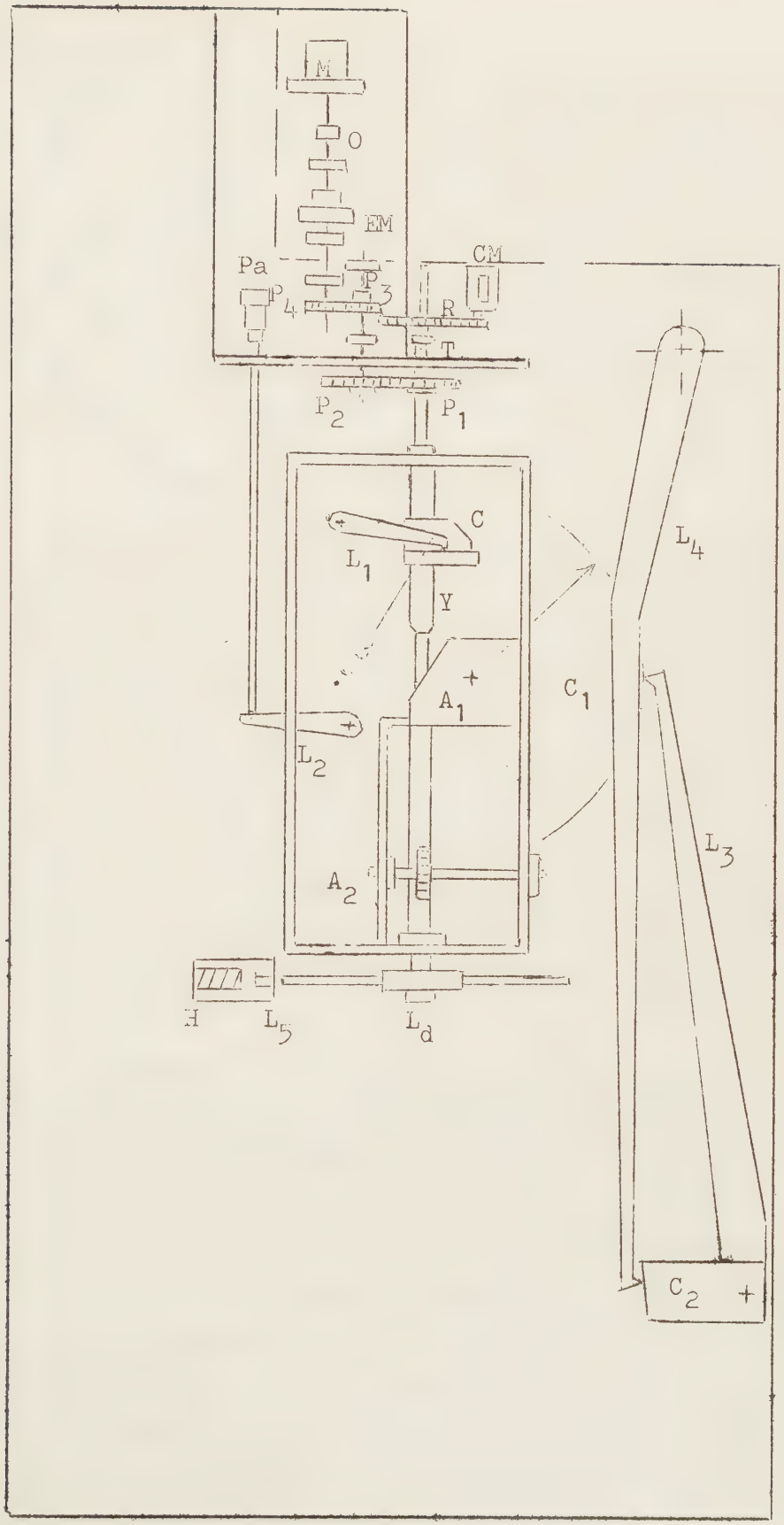


Fig 3 : mécanismes (ech 3/20)

Pour obtenir une bonne linéarité, en supposant les mécanismes parfaits, il faut régler les incidences des deux plans (réseau, axe - extrémité du levier) à 30' près. Ce qui est très faisable optiquement. La longueur du levier L_1 est de 123mm. Les trois réseaux sont portés par un système genre "moulin à aubes" tournant autour d'un axe horizontal. On remplace un réseau par un autre par rotation autour de cet axe , le positionnement se faisant par butée.

- Séparateur d'ordre.

La rotation du miroir M_9 a pour but de rattraper continuellement la variation de la déviation de faisceau, dans un ordre donné, provenant de la dispersion du prisme. Cette variation dépend de la longueur d'onde. Il faudra donc un système adapté à chaque longueur d'onde et pour une longueur d'onde donnée, ce système dépendra de l'ordre du réseau et du prisme choisi La liaison entre la rotation du réseau et celle du miroir M_9 devra donc être très "souple". Elle est d'autre part pratiquement incalculable théoriquement. Aussi avons - nous adopté un système de liaison par cames , en tole d'aluminium,que l'on trace expérimentalement point par point.
De plus le système de liaison devait être tel qu'il fournisse la plus grande précision possible pour la position de M_9 avec un tracé de profil des cames peu précis. Le miroir tournant de quelques dizaines de minutes, il fallait leur faire correspondre la plus grande variation possible du diamètre des cames. Nous avons adopté un système comportant des séries de 3 cames C_1 placés horizontalement sous l'appareil et fixées à l'axe A_1. L'exploration complète d'un ordre demande 65 tours de vis - mère environ. Le pignon de branchement de A_1 à 80 dents. Les cames n'effectuent donc pas un tour complet. Leur diamètre est de 250mm. et la "variation utile" du diamètre est de 220mm.

Un levier L_3 de 600mm appuie sur ces cames.
Ce levier est solidaire d'une série de 3 cames C_2, en acier, de profil prédéterminé, qui assurent la démultiplication. Un levier L_4 de 1 000mm fixé à l'axe de rotation de M_9 appuie sur ces cames. Le système L_3 et C_2 ont trois positions de réglage vertical ; à chaque position le levier L_3 est sur une des trois cames C_1 et le levier L_4 sur l'une de trois cames C_2. De plus les cames C_1 ont elles aussi 2 positions de règlage permettant ainsi un grand nombre de combinaisons.
Prenons un exemple de calcul du tauxdedémultiplication. Le miroir M_9 étant fixé, l'image de F_2 sur F_3 se déplace de 15mm, lorsqu'on parcourt le 1er ordre du réseau 12μ avec le prisme de ClNa. La distance focale de M_9 étant de 500mm, ce déplacement représente une rotation du miroir de θ(rad)= $\frac{15}{500 \times 2}$.
Cette rotation correspond à un déplacement de l'extrémité de L_4 de $\Delta X = 1000 \times \theta = 15$mm. Pour exploiter toute la variation de diamètre des cames C_1 (pour avoir la précision la plus faible dans son tracé) soit 220mm il faut que L_1 tourne d'un angle $\theta' = \frac{220}{600}$ rad $\sim$ 20º . Il faut donc que la came C_2 choisie pour faire la liaison entre ces deux mouvements ait son diamètre qui varie de 15mm pour une rotation de 20º . La façon dont il varie n'a aucune importance. On trouve ainsi que 3 types de cames C_2 seulement sont nécessaires. Ce dispositif est différent de celui décrit précedemment (2) le premier n'étant pas assez fidèle.

- <u>Ouverture des fentes F_1 et F_2</u> (Fig. 4)

L'ouverture de ces fentes doit être symétrique ; le plus simple est d'avoir un système qui ouvre les deux fentes à la fois et d'une quantité égale. Si l'on regarde les fentes dans le sens du faisceau (fig. 1 et4) la lèvre gauche de F_1 et la lèvre droite de F_2 sont montées sur une plateforme P_1.

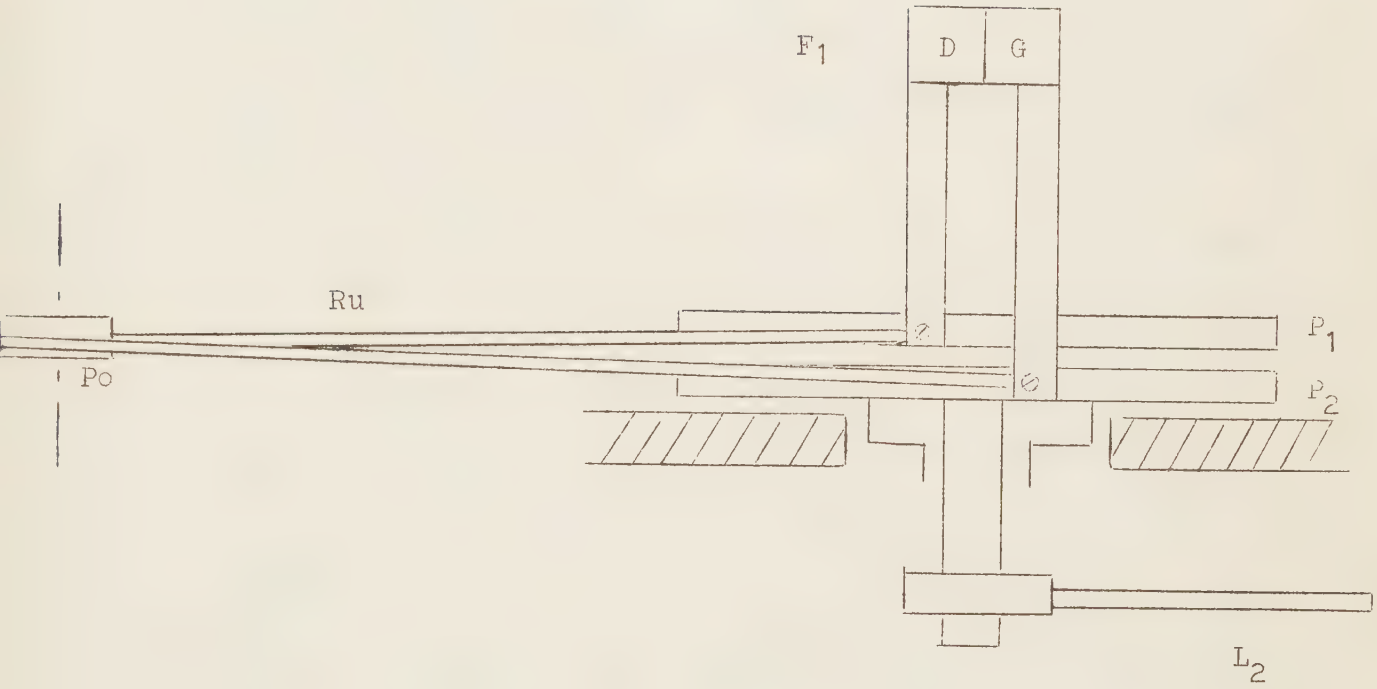


Figure 4 : Schéma de principe du système d'ouverture des fentes.

Les deux autres lèvres sont fixées sur une autre plateforme P_2. Les plateformes sont solidaires de deux axes coaxiaux. La liaison entre les deux plateformes est assurée par une chainette (contre un ruban précédemment), passant par une poulie P et fixé du même côté des plateformes. On agit sur l'axe interne par l'intermédiaire d'un levier L_2 de 80mm actionné par un palmer au 1/100. Une rotation de cet axe interne produit un déplacement de la plateforme supérieure et un déplacement des lèvres qui y sont fixées. Les deux autres lèvres se déplacent en sens inverse sous l'action de la chainette.
Des mesures précises de l'ouverture des fentes ont montré que, si celles - ci s'ouvraient très symétriquement, l'ouverture n'était pas linéaire avec la rotation du palmer du moins au début. Cependant celle-ci étant reproductible, ils nous a suffit d'effectuer un étalonnage. Il est possible de synchroniser la rotation de l'axe interne avec la rotation de la vis - mère Y (axe A_1), et d'obtenir ainsi une programmation d'ouverture de fente. Celle-ci est utile si on veut avoir un flux constant. Cependant dans ce cas la résolution devient variable. Nous n'avons pas utilisé cette possibilité.

Lorsqu'on veut prendre un spectre point par point il est très utile de rendre toutes les opérations automatiques. Pour cela nous avons adopté un programmateur Grouzet à galettes, synchronisant les différents mécanismes (fig. 5). Ceux -ci sont arrêtés par des ergots coupant des minirupteurs placés sur l'alimentation des moteurs (ou de l'embrayage E.M.).

On remet les systèmes en mouvement en alimentant directement les moteurs à l'aide du programmateur.

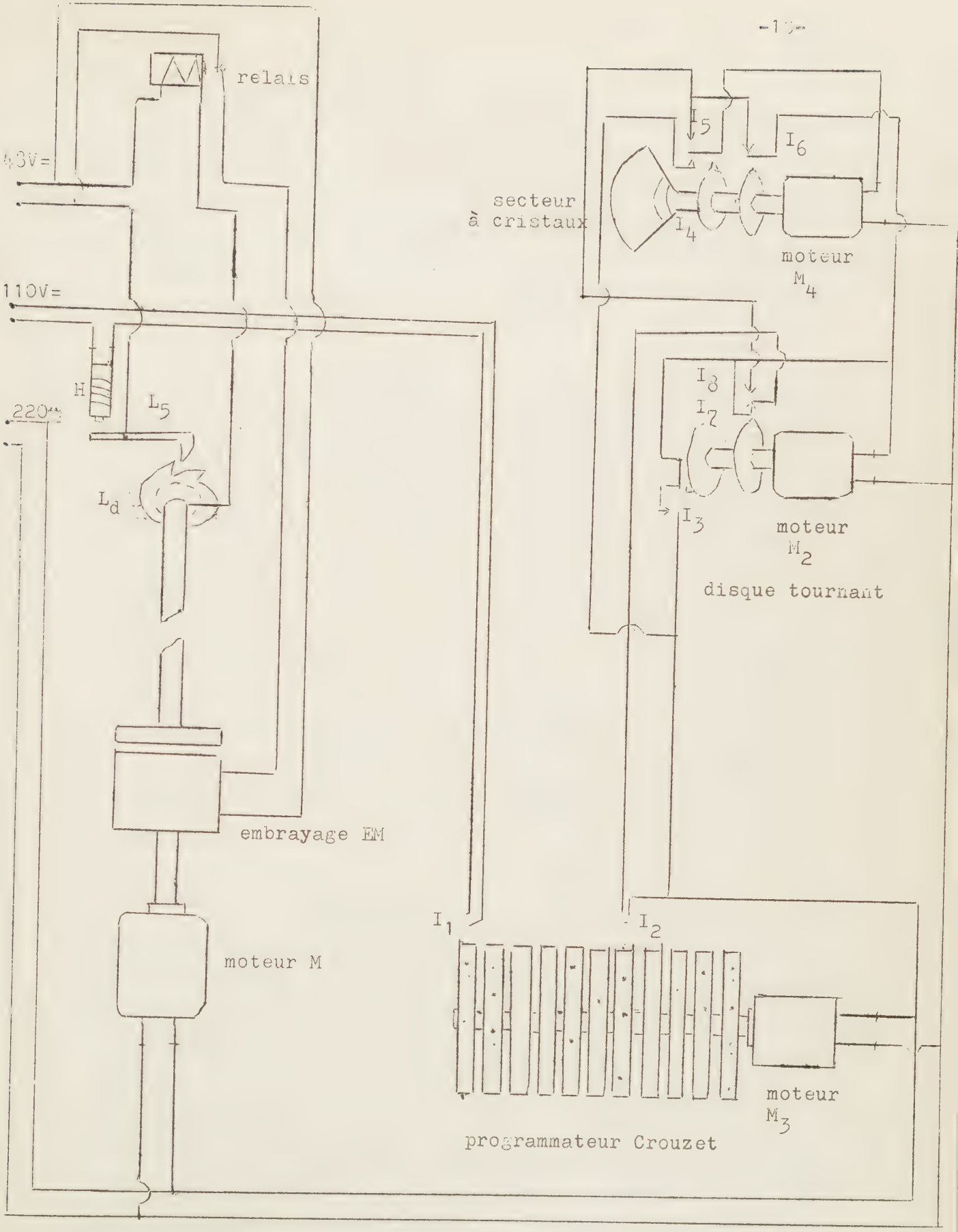


Fig 5 :électricite : schèma de principe

On peut ainsi agir sur un système ou un autre en coïncidence avec les arrêts du spectromètre.
L'axe et le disque tournant ont dû être modifiés. Le nouvel axe a un diamètre plus grand, ainsi que le disque. De plus des dispositifs de règlages des miroirs ont été ajoutés sur le disque. La fente de sortie F_3 a été aussi améliorée. Le principe du mécanisme reste le même.

Les principaux mécanismes ont été usinés dans les établissements Joanny Faure à Nimes, Wasser, et Simond à Montpellier. Pour la partie électrique on se reportera au schéma de principe (fig. 5). Elle comprend des éléments "statiques" : chauffage du système, éclairage divers, alimentation des sources avec rhéostats de règlage, non représentés sur la figure et une partie "dynamique" avec les différentes liaisons de synchronisation entre le programmateur et les moteurs d'entrainement. Enfin il a fallu prévoir des passages à vides pour toutes liaisons électriques à travers le caisson d'étanchéïté. Le "chopper" a dû être modifié et ses fils de raccordement prolongés. L'ensemble est monté sur plateforme en dural de 15mm d'épaisseur renforcé par des cornières.

Le positionnement du réseau sur une longueur d'onde donnée s'obtient par un "échappement à ancre (9). Pour un signal envoyé par le programmateur, une butée métallique L_5 actionnée par un électro-aimant H s'intercale entre deux dents de la grande roue d'entrée L_d (fig. 3 et fig. 5). Celle - ci est donc arrêtée en butée. Le contact entre la butée et la roue, coupe d'autre part l'alimentation de l'embrayage électromagnétique E.M. Lorsque le signal est coupé le système se remet en marche. On peut laisser défiler ainsi entre chaque arrêt un nombre "d" de dents. Le défilement en λ est alors $\Delta\lambda = \frac{d}{100\, k\, n\, L}$,

où L = 123mm, k est l'ordre du réseau employé et "n" est le nombre de traits par mm. Par exemple pour le réseau 3μ utilisé dans le 1er ordre avec un défilement dent par dent on obtient : $\Delta\lambda = 0,00027\,\mu$. Nous atteignons ici la limite de résolution de l'appareil.

A chaque arrêt de l'appareil il doit être possible de comparer l'intensité réfléchie ou transmise et l'intensité de référence, ou plusieurs intensités réfléchies entre elles. On place alors en E un secteur à cristaux ; le disque tournant et le secteur à cristaux sont commandés par le programmateur. Leur position est déterminée par un ergot coupant un minirupteur par lequel on alimente le moteur d'entrainement. Ce moteur est un moteur frein Grouzet. Le fonctionnement d'ensemble ainsi obtenu s'est montré très satisfaisant. Le tout est placé sous 2 caissons étanches, en plastique transparent, permettant de contrôler l'atmosphère.

D) Etude critique de l'appareil.

Depuis sa mise en route en 1965 cet appareil, malgré de multiples petites modifications dues à sa mise au point et à son adaptation à des séries d'expériences, a servi à de nombreuses mesures (2) (5) (6) (7) (8) qui ont toutes donné satisfaction. Les critères peuvent se diviser en deux parties : optiques et mécaniques. Du point de vue optique nous avons testé la limite de la résolution et la séparation des ordres, ainsi que la reproductibilité. Nous avons utilisé les bandes de CO_2 dans la région de 3,5 μ et 4,3 μ, ainsi que la bande de l'eau de 2,6 μ. La résolution obtenue pour la bande de CO_2 est de l'ordre de 0,05 cm^{-1} (fig. 6bis).
La séparation des ordres a été faite en établissant des courbes qui nous permettent de connaître l'intensité de chaque

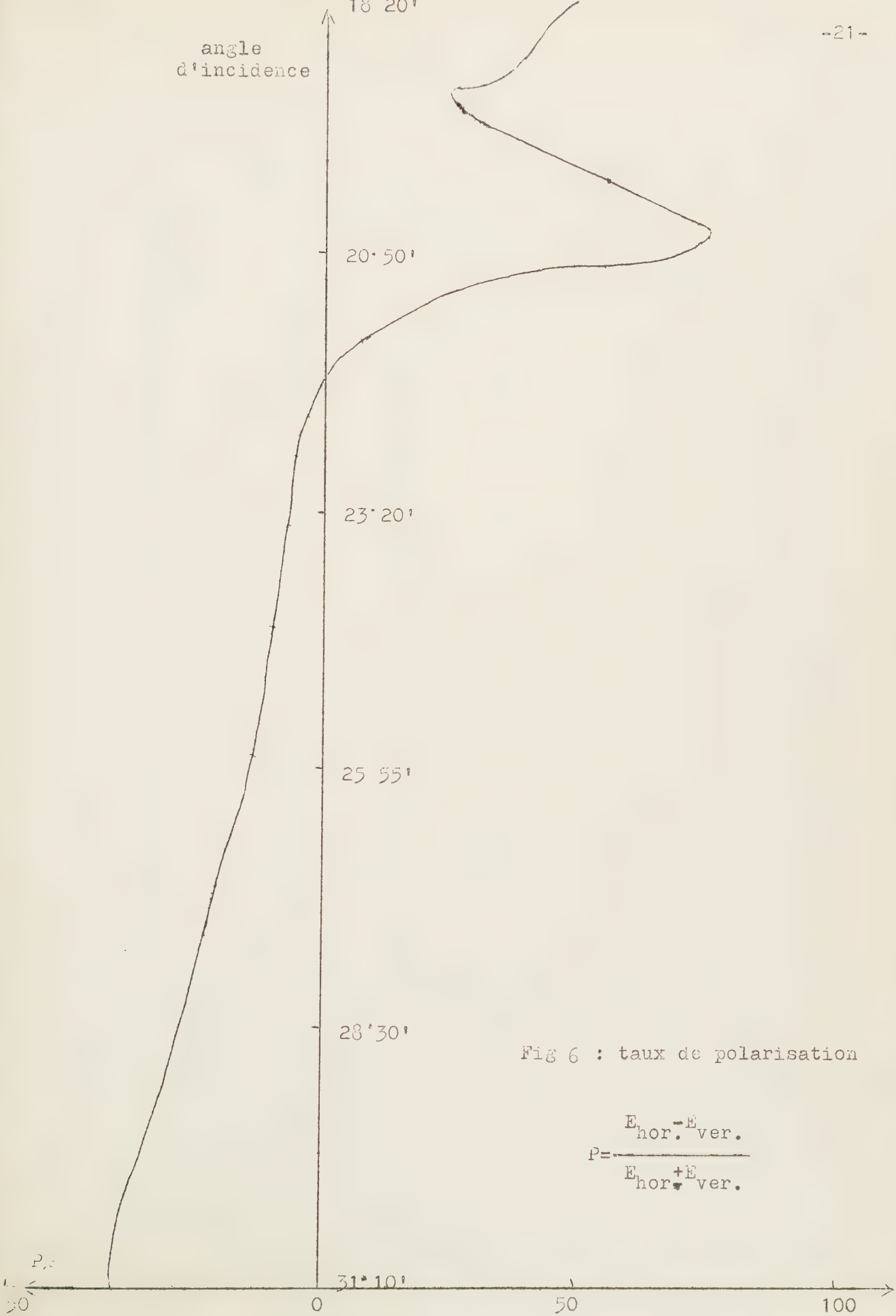


Fig 6 : taux de polarisation

$$P = \frac{E_{hor.} - E_{ver.}}{E_{hor.} + E_{ver.}}$$

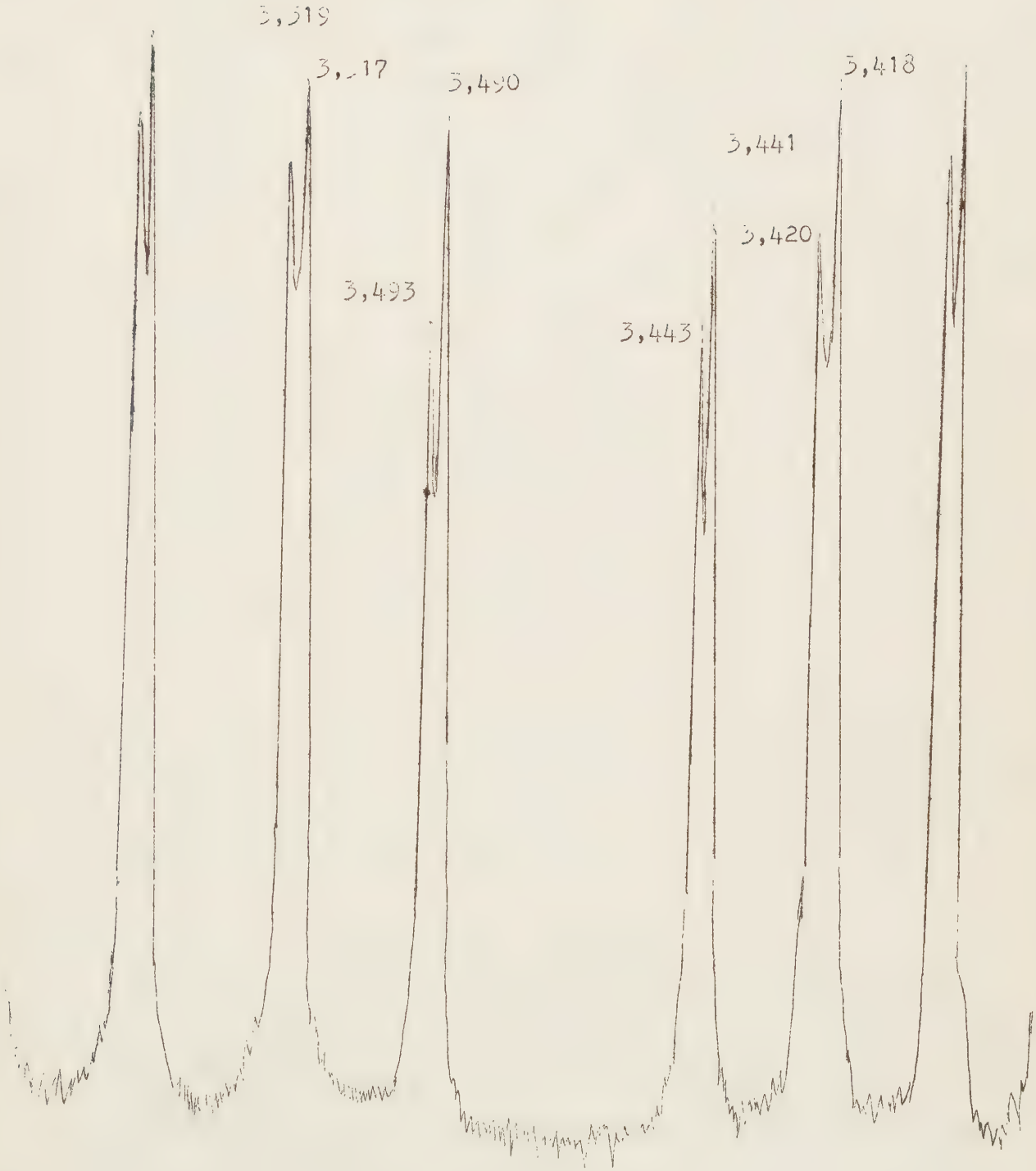


Fig 6bis Spectre du ClH (λ en microns)

ordre pour plusieurs positions des réseaux. Il est ainsi facile lorsqu'on change d'ordre de régler l'appareil. Les courbes montrent une bonne séparation des ordres sauf pour le 3ème et 4ème ordre du réseau 3 μ vers 1 μ où la dispersion du prisme ClNa est très faible. Nous n'avons pas pu effectuer d'essai de luminosité systématique n'ayant pas de référence. Il est certain qu'à résolution égale il s'est montré supérieur aux autres appareils existants dans le laboratoire et comme nous le verrons au chapitre II nous avons pu prendre avec une résolution de 300 dans la région de 13 μ le spectre d'absorption d'un échantillon de F_2Mg de 0,29mm d'épaisseur et ayant un coefficient d'absorption de 200 (le cristal absorbe de 399/400 de l'énergie incidente). De plus le faisceau est polarisé et diaphragmé par l'échantillon. L'appareil semble avoir de très bonnes performances. Enfin nous avons trouvé que le faisceau est fortement polarisé naturellement. Le taux de polarisation est donnée par la figure 6 .

Nous avons aussi testé les mécanismes. La reproductibilité s'est révélée très bonne même après plusieurs années de travail ininterrompu. La linéarité a été testée et s'est révélée très bonne sur l'ensemble d'un spectre et dans des régions très étroites.

Les mesures ont été faites pour la bande rotation-vibration du ClH (3,467 μ) (fig. 6bis). A l'aide de deux raies nous avons calculé la longueur d'onde d'une raie intermédiaire l'accord a porté sur le dernier chiffre fourni par les tables, ce qui est donc bon. L'échappement à ancre s'est révélé régulier puisqu'il n'y a aucun décalage durant la prise d'un spectre de 4heures avec un passage de 20 dents entre chaque arrêt. Nous avons eu des difficultés avec ce système car la fermeture et l'ouverture des minirupteurs sur des

lignes ouvertes créaient des trains d'ondes qui se repercutaient sur l'enregistrement. Nous avons pu diminuer ces effets parasites encourt-circuitant les lignes ouvertes inutilisées et en ajoutant des capacités. Enfin la rotation du disque et du secteur produisent des signaux optiques enregistrés pa_ le récepteur. Ils sont assez difficiles à éliminer.

Enfin les essais de dessication se sont révélés efficaces.

Transmission du fluorure de magnésium dans la région de 8 μ - 13 μ.

Les premières mesures effectuées au laboratoire sur le F_2 Mg furent exécutées en 1965. Nous avions étudié le bord des bandes principales d'absorption, situé du côté des hautes fréquences et trouvé 5 bandes d'absorption (2) (10). Nous indiquions déjà qu'il était nécéssaire de reprendre des expériences, premièrement en lumière polarisée, deuxièmement en effectuant des mesures systématiques en fonction de la température. Nous avions alors utilisé 4 lames de F_2 Mg de différentes épaisseurs (2) provenant d'un échantillon synthétisé à Aberdeen, par M.R. Stevenson. Nous avions effectué des mesures à la température ordinaire, d'autres voisines de celle de l'azote liquide. Les mesures avaient été reprises par M.A.CERF(5) en lumière polarisée avec le même matériel. Nous avons alors trouvé que trois des cinq bandes étaient actives perpendiculairement à l'axe optique et que 2 étaient actives parallèlement à cet axe. Nous avons aussi obtenu les mêmes résultats avec des échantillons provenant des U.S.A. Ce qui élimine les erreurs provenant d'impuretés ou de défauts. Nous avons actuellement repris systématiquement des mesures avec un matériel spécialement adapté à une large gamme de température.

Mesure de la transmission de F_2 Mg

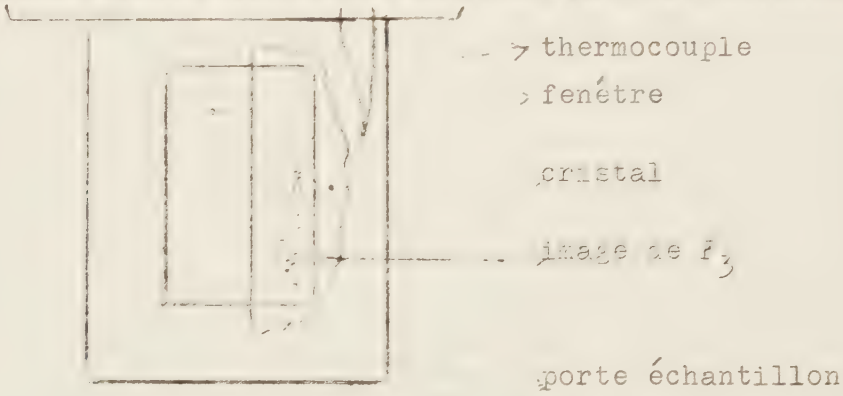
1º) Echantillon

Les mesures précédentes ont montré qu'il était inutile d'utiliser 4 cristaux d'épaisseurs différentes. En effet le coefficient d'absorption augmente rapidement et on n'utilise pratiquement que l'échantillon le plus mince. Celui que nous avions utilisé était de petite surface nous en avons préparé un autre. Le cristal utilisé a été synthétisé suivant la méthode Stockbarger par Mme RIBET au laboratoire (11). Il a été

ensuite orienté à l'aide des rayons X par la méthode "Laue en retour" et au microscope polarisant. Nous avons ainsi obtenu un échantillon dont l'axe optique était situé dans une face du cristal et parallèle à l'un des bords obtenus par clivage, ceci avec une précision de l'ordre du degré. L'échantillon ainsi obtenu a une épaisseur de 0,29mm ± 0,01, les dimensions de la grande face sont 6 mmx 18 mm l'axe optique étant parallèle au grand côté. Au dessous de 0,29mm le cristal se clive sous l'action du polissage.
L'étude entre nicols croisés nous a permis de mettre en évidence l'absence de tensions internes.

2º) Matériel utilisé;conditions expérimentales

Nous avons utilisé un polycryostat de la société de machines Cryogéniques, à fenêtre de ClNa. Afin que l'image de F_3 tombe sur le cristal, nous l'avons placé en E(V.fig.2). L'ensemble assez lourd est soutenu par des cornières P.A.I.



renforcées, et peut être translaté latéralement, à l'aide d'un mécanisme, de 11mm. Les différentes liaisons à vide étant assurées par des tombacs. Nous avons étudié l'échantillon en simple transmission : la double transmission entraine une absorption trop considérable. Nous avons adapté le chemin optique à ces manipulations (Miroirs M_{19}, M_{20}, M_{21}, M_{22}, M_{23}) ; le cristal n'occupe que la moitié de la fenêtre percée dans la queue du porte-échantillon (fig ci-dessus) ; l'autre moitié sert à mesurer le faisceau de référence. On passe d'une position à l'autre par une translation en bloc du cryostat.

Cette solution a l'avantage de ne rien changer au dispositif optique et d'obtenir une comparaison directe et dans des conditions identiques des faisceaux. En particulier les effets parasites qui pourraient être introduits par les fenêtres sont identiques pour les deux faisceaux. Le faisceau réfléchi sur les fenêtres est éliminé par le dispositif optique (miroir M_{23}). La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple Cu-Au-Co ayant un point fixe à la température de l'azote liquide. Ce thermocouple a été étalonné à Grenoble et est branché sur un dispositif à Pont (6). Enfin nous avons fait varier la température de l'échantillon en chauffant électriquement la queue du cryostat. Cette température est stabilisée à l'aide d'un montage très simple que nous avons mis au point. Lorsque l'échantillon est à la température d'étude choisie un spot lumineux provenant d'un faisceau réfléchi par le miroir d'un galvanomètre convenablement amorti tombe sur une cellule. Si la température baisse le pont du thermocouple est déséquilibré, le galvanomètre branché sur ce pont dévie, le spot sort de la cellule. Celle-ci cesse d'alimenter un relais et celui-ci branche alors la résistance qui réchauffe l'échantillon jusqu'à ce que le spot revienne dans la cellule. La stabilisation de la température dépendra de la sensibilité choisie pour le galvanomètre et aussi du domaine de température étudié. Nous avons ainsi pu sans précautions spéciales stabiliser la température à 1 ou 2 degrés près dans une région de 220 °K en chauffant un bain d'azote liquide. Le dispositif est donc efficace. Nous n'avons, d'autre part, pas pu descendre au delà de 9°K. Ceci provient certainement du fait que l'on a de grandes fenêtres et que nous n'avons pas utilisé le pompage sur l'héluim. Enfin le thermocouple était directement placé sur la queue du cryostat et non sur le cristal. Nous avons donc dû étudier particulièrement le contact crystal - cryostat. Il est tout de même possible qu'il y ait un décalage entre les deux températures.

L'image de F_3 sur le cristal avait une hauteur de 12mm. La source utilisée était un globar et les fentes de spectromètre avaient une largeur de 1,5mm pour F_1 et F_2 et 1,75mm pour F_3. Nous avions à étudier le même échantillon pour différentes températures; afin de pouvoir comparer exactement les divers résultats nous avons préféré conserver les largeurs de fentes constantes dans toutes les expériences.
Nous avons alors un intervalle spectral $\Delta\lambda = 0,0430\mu$ pour $\lambda = 13\mu$, soit une résolution de l'ordre de 300. La sensibilité de l'enregistreur Sefram employé est de 1m V et les gains de l'amplificateur Unicam étaient compris entre 1 et 5. La vitesse d'exploration du spectre était de 0, 2μ par minute.
La stabilité du flux nous a permis d'explorer le spectre pour des domaines assez larges, en prenant 2 fois chacune des mesures (I) et (I_0), au lieu de procéder point par point, méthode beaucoup plus longue et de précision à peine supérieure. Le zéro s'est révélé très stable au bout d'un certain temps de de chauffage de l'électronique.

3º) <u>Manipulation</u>

Une première série de mesures a été faite en explorant rapidement à plusieurs températures le spectre de transmission de 8μ à 13,1μ suivant les deux polarisations. Les premières mesures nous ont permis de déterminer les bandes existantes et de restreindre ainsi le champ d'exploration pour une étude systématique plus poussée. Nous avons enregistré suivant une polarisation parallèle à l'axe, que nous appellerons plus simplement C par la suite, une zone s'étendant de 8,89μ à 11,01μ et, suivant une polarisation perpendiculaire à cet axe, une zone s'étendant de 11,01μ à 13,13μ, et cela pour les températures suivantes : 9ºK, 30ºK, 60ºK , 83ºK, 120ºK, 160º K, 220ºK et 300ºK.

4º) Utilisation des résultats

Ayant obtenu les courbes donnant I et I_o il est nécessaire d'en déduire le coefficient d'absorption. Si g est le rapport de gain utilisé, d et d_o les élongations proportionnelles à I et I_o, le facteur de transmission T du cristal est $T = \frac{d}{gd_o}$. Cependant la réflexion pouvait ne pas être négligeable dans ce domaine, effectivement les mesures montrent que celle-ci est de l'ordre de quelques pour cent (fig 7). Nous avons alors à tenir compte dans nos calculs d'un phénomène de réflexion et transmission multiple sur les faces du cristal. Celui-ci étant assez épais on peut négliger les phénomènes d'interférences. En réalité l'ordre d'interférence k n'est pas très élevé puisqu'il est de l'ordre de 100 et l'on pourrait avoir des franges de lame à faces parallèles. Cependant la largeur spectrale des raies ($\sim 0,043\,\mu$) et la variation d'épaisseur du cristal entrainent un recouvrement des différents ordres d'où l'obtention de "teinte plate." ($\Delta k \sim 3,5$). Si ρ est le facteur de réflectivité, α le coefficient d'absorption, R la réflexion totale et e l'épaisseur du cristal, on obtient (12) :

$$R = \rho\left(1 + \frac{(1-\rho)^2}{e^{2\alpha e} + \rho^2}\right) ; \quad T = \frac{(1-\rho)^2\, e^{-\alpha e}}{1 - \rho^2 e^{-2\alpha e}} \qquad (2,1)$$

alors

$$\alpha = \frac{1}{e}\left(\mathrm{Log}\,\rho + \mathrm{Log}\,T - \mathrm{Log}\,(R - \rho)\right) \qquad (2,2)$$

avec

$$\rho = \frac{-b + (b^2 + 4R\,(R-2))^{\frac{1}{2}}}{2(R-2)} \quad \text{où } b = T - R^2 + 2R + 1$$

Les résultats obtenus sont représentés par l'ensemble des courbes des figures 8 à 23. Les figures 24 et 25 fournissent l'ensemble du spectre pour trois températures.

Ces courbes ont été calculées point par point avec un pas correspondant à un intervalle spectral $\Delta\lambda = 0,0336\mu$. Ce pas a été choisi plus fin dans les zones des bandes, les plus fines de celles-ci ayant une largeur spectrale moyenne de $0,3\mu$. Les longueurs d'ondes des bandes ont été déterminées par trois méthodes différentes : la première (A) consiste à déterminer la longueur d'onde directement sur les courbes (fig. 8 - 23), la deuxième (B) est basée directement sur les résultats du calcul (2,2), la troisième (C) donne la valeur de la longueur d'onde déterminée directement sur les enregistrements. Chaque méthode a une précision différente suivant les conditions expérimentales.

La méthode C ne sera précise que si le fond continu est constant. La méthode A permettra de déterminer des "bosses" peu detectables sur des résultats numériques. La méthode B est la méthode habituelle où les longueurs d'onde sont déterminées par les maxima d'absorption calculés. L'ensemble des résultats est donné dans les tableaux 1, 2, 3 et 4. Les tableaux 1 et 2 donnent les longueurs d'onde de chaque bande déterminée par les 3 méthodes A, B, et C à différentes températures pour $\vec{E} // \vec{C}$ (tableau 1) et $\vec{E} \perp \vec{C}$ (tableau 2). Les erreurs portent sur deux sortes de mesures : la longueur d'onde des bandes et la valeur du coefficient d'absorption. La précision sur la longueur d'onde dépendra de la bande mesurée ainsi que de la température. Il y a de plus une erreur intrinsèque provenant de la résolution de l'appareil. L'emploi des 3 méthodes a permis de réduire l'erreur totale au minimum. Les résultats finaux sont résumés dans les tableaux 3 et 4.

L'erreur sur le calcul du coefficient d'absorption dépend de la zone mesurée. En effet dans les zones de grande absorption le gain utilisé est important et le bruit de fond diminue la précision des mesures. Les erreurs relatives obtenues sont en moyenne de l'ordre de 2 à 3% et elles proviennent principalement de l'incertitude sur l'épaisseur du cristal.

Nous avons indiqué les précisions dans les tableaux 3 et 4 et les figures 24 à 30.

5º) Discussion des résultats

On constate sur les figures 24 et 25 que la précision obtenue ne permet pas de mettre en doute l'existence des bandes B_1 , B_2 , B_3 obtenues suivant une polarisation parallèle à l'axe optique ainsi que les bandes B_7 , B_8, B_{10} et B_{11} obtenues suivant une polarisation perpendiculaire. Il n'en est pas de même pour les bandes B_4 , B_5 , B_6 et B_9. Cependant du fait que, pour toutes les mesures effectuées, soit à la même température , soit à différentes températures (voir figures 8 à 15 et 25), il apparait toujours 3 maxima dans la zone de 11,60 μ à 12,80 μ et pour les plus basses températures seulement a 13,35 μ, on peut penser que ces bandes existent. Cependant la détermination de leur position n'est pas précise.
Notons dès maintenant que ce que nous appelons "bandes" ne sont en fait que des zones du fond continu où les combinaisons de modes sont plus intenses et entrainent un maximum d'absorption.

CONCLUSION.

Cette série d'expériences nous a permis de trouver 3 bandes d'absorption pour une polarisation parallèle à l'axe et 8 bandes pour une polarisation perpendiculaire contre respectivement 2 et 3 précèdemment retenues. Nous avons porté sur les figures 26 et 27 les variations des positions de certaines bandes en fonction de la température. On remarque que cette variation dépend des bandes : la fréquence de la bande B_1 ne varie pratiquement pas, par contre les fréquences de B_2 et B_3 varient beaucoup surtout au dessus de 100 °K comme le montre la figure 27. Les fréquences des bandes B_4 , B_5 et B_6 semblent ne pas beaucoup varier.

Les mesures de B_4 et B_5 ne permettent pas de les déterminer avec précision au delà de 110°K. Seules B_7 et B_8 nous donnent une information précise jusqu'à 300 °K (fig. 26). Au point de vue intensité on remarque que lorsque la température baisse le fond continu baisse plus rapidement et que les bandes semblent ressortir. Nous avons tracé cette variation pour différentes bandes et par le fond continu (pour deux régions A et B du spectre) afin de donner seulement une idée de l'ordre de grandeur de cette variation (figs. 27, 28, 29,30). Il est en effet inutile d'analyser un endroit particulier du spectre. Comme nous le verrons il est nécessaire d'étudier celui-ci d'une manière globale. Du point de vue théorique l'explication de la variation de la fréquence de l'intensité des bandes et du fond continu est complexe surtout dans le cas d'un cristal ionique comme le F_2 Mg ayant 6 atomes par maille. L'étude qui va suivre (Chapitres III, IV, V, VI) cherche à déterminer le mécanisme de l'apparition de ces bandes et à expliquer leur comportement en fonction de la température.

Les résultats théoriques seront comparés aux résultats expérimentaux au chapitre VII.

A = Courbe
B = Calcul
C = Enregistrement.

TABLEAU 1

Détermination de la position des bandes pour $\vec{E} // \vec{C}$

		B_1	B_2	B_3
9º K	A	10,90	10,52	9,75
	B	10,92	10,54	9,76
	C	10,90	10,54	9,80
30º K	A	10,88	10,52	9,75
	B	10,87	10,54	9,76
	C	10,90	10,53	9,78
60º K	A	10,90	10,52	9,72
	B	10,92	10,54	9,78
	C	10,90	10,54	9,81
83º K	A	10,90	10,52	9,75
	B	10,94	10,54	9,76
	C	10,91	10,54	9,83
110º K	A	10,90	10,52	9,75
	B	10,93	10,54	9,76
	C	10,91	10,55	9,78
160º K	A	10,90	10,55	9,80
	B	10,91	10,57	9,80
	C	10,90	10,56	9,81
220º K	A	10,90	10,56	9,80
	B	?	10,57	9,81
	C	?	10,60	9,82
300º K	A	10,90	10,66	9,92
	B	?	10,66	9,93
	C	?	10,67	9,90

A : Courbe
B : Calcul
C : Enregistrement.

Détermination de la position des Bandes pour $\vec{E} \perp \vec{C}$

TABLEAU 2

		B_4	B_5	B_6	B_7	B_8	B_9
9ºK	A	12,42	12,23	12,10	11,60	11,45	11,35
	B	12,42	12,22	?	11,61	11,45	?
	C	12,45	12,22	12,05	11,61	11,45	?
30ºK	A	12,46	12,26	12,1	11,60	11,45	11,20
	B	12,45	12,24	?	11,62	11,47	?
	C	12,49	12,24	11,98?	11,61	11,43	?
60ºK	A	12,42	12,21	12,02	11,60	11,43	?
	B	12,42	12,22	?	11,61	11,45	?
	C	12,49	12,19	12,02?	11,61	11,45	?
83ºK	A	12,48	12,25	12,06	11,60	11,43	?
	B	12,45	12,25	?	11,61	11,45	?
	C	12,45	12,22	?	11,61	11,44	?
120ºK	A	12,48	12,25	12,12	11,60	11,43	?
	B	12,45	12,24	?	11,61	11,45	?
	C	12,52	12,22	?	11,61	11,46	?
160ºK	A	12,5	12,30	12,12	11,60	11,45	?
	B	12,46	12,29	12,12?	11,64	11,48	?
	C	12,45	12,30	?	11,64	11,46	?
220ºK	A	12,60	12,38	12,2	11,60	11,45	?
	B	12,59	12,42	?	11,67	11,48	?
	C	?	12,30	?	11,60	11,48	?
300ºK	A	12,76	12,41	12,2	11,67	11,55	?
	B	12,76	12,40	?	11,67	11,55	?
	C	?	12,60	?	?	11,55	?

Visibles jusqu'à 120°K environ :

B_{10} à 10,87 μ et B_{11} à 10,61 μ.

TABLEAU 3

	B_1	B_2	B_3
9ºK	10,90 ± 0,05	10,53 ± 0,05	9,76 ± 0,1
30ºK	10,89	10,53	9,76
60ºK	10,91	10,54	9,78
83ºK	10,91	10,54	9,78
120ºK	10,91	10,54	9,78
160ºK	10,91 ± 0,1	10,56	9,80
220ºK	10,90 ± 0,1	10,58	9,82
300K	10,90 ± 0,1	10,66 ± 0,05	9,92 ± 0,1

λ(B) en microns pour $\vec{E} // \vec{C}$

TABLEAU 4

	B_4	B_5	B_6	B_7	B_8	B_9	B_{10}	B_{11}
9ºK	12,42 ± 0,05	18,22 + 0,05	12,10 ± 0,1	11,61 ± 0,1	11,45 ± 0,05	11,35 ± 0,1	10,87 ± 0,05	10,61 ± 0,05
30ºK	12,46	12,24	12,10	11,62	11,45	11,20	10,87	10,61
60ºK	12,42	12,22	12,02	11,61	11,45	?	10,87 ± 0,1	10,61 ± 0,1
83ºK	12,45	12,25	12,06	11,62	11,45	?	10,87 ± 0,1	10,01 ± 0,1
120ºK	12,46 ± 0,1	12,24 ± 0,1	12,12 ± 0,1	11,61	11,45	?	10,87 ± 0,11	10,61 ± 0,1
160ºK	12,46	12,29	12,12 ± 0,1?	11,64	11,46	?	?	?
220ºK	12,59 ± 0,1?	12,40 ± 0,1?	12,20	11,61	11,47	?	?	?
300ºK	12,76 ± 0,1	12,40 ± 0,1	12,20 ± 0,1	11,67 ± 0,1	11,55 ± 0,05	?	?	?

λ(B) en microns pour $\vec{E} \perp \vec{C}$

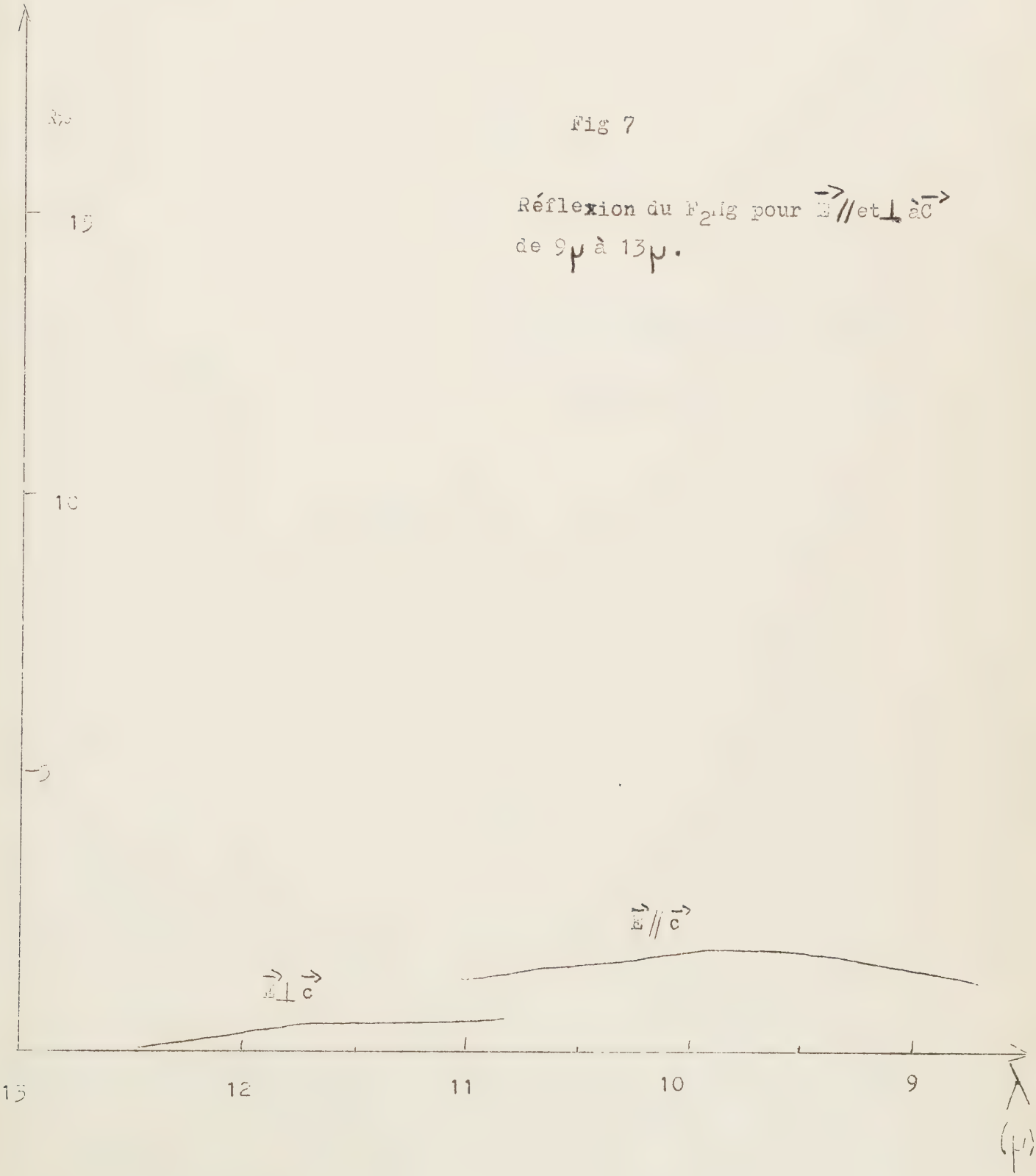


Fig 7

Réflexion du F_2Mg pour $\vec{E} \parallel$ et $\perp$ à $\vec{C}$ de 9μ à 13μ.

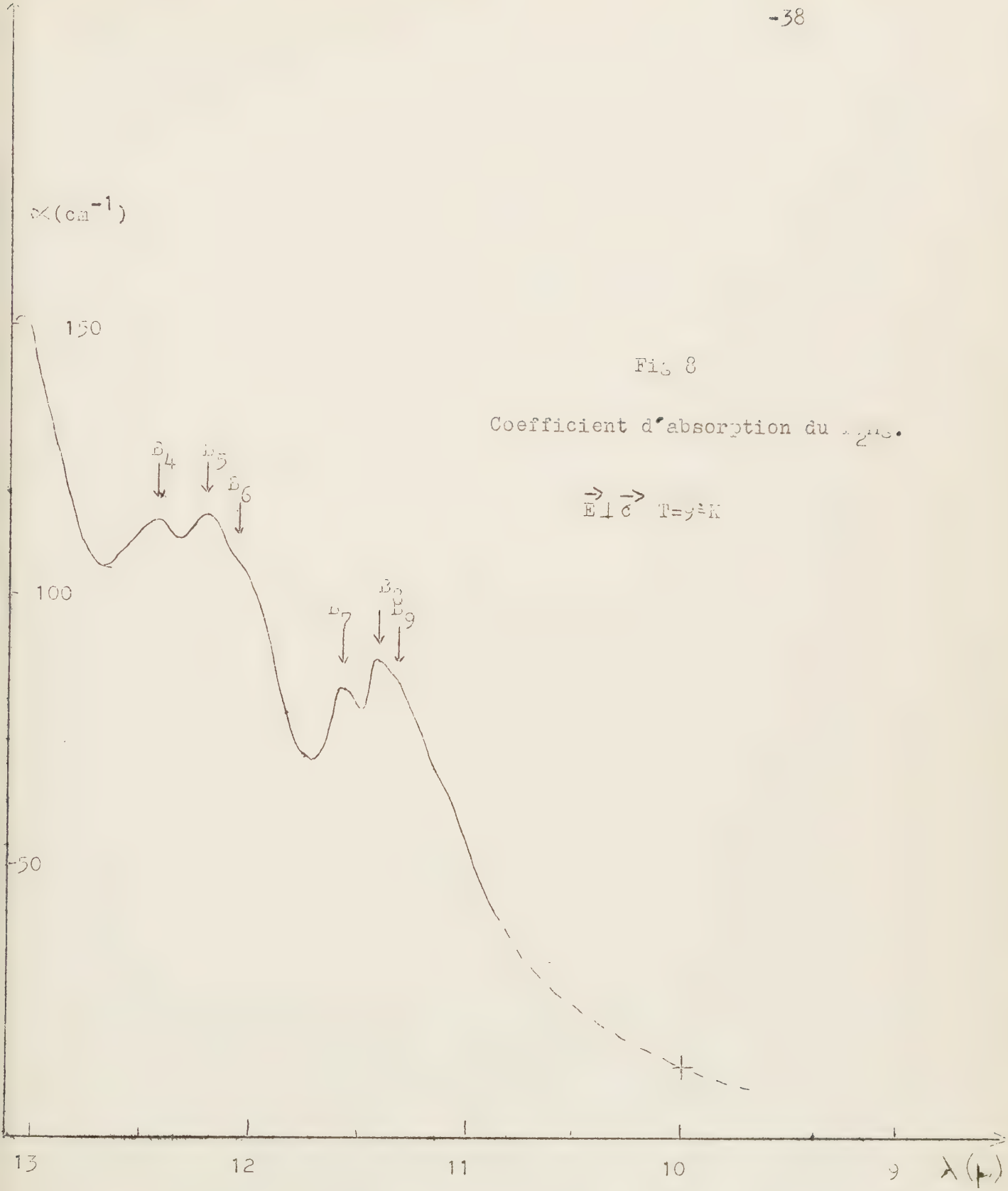


Fig 8

Coefficient d'absorption du As_2S_3.

$\vec{E} \perp \vec{c}$ T=9°K

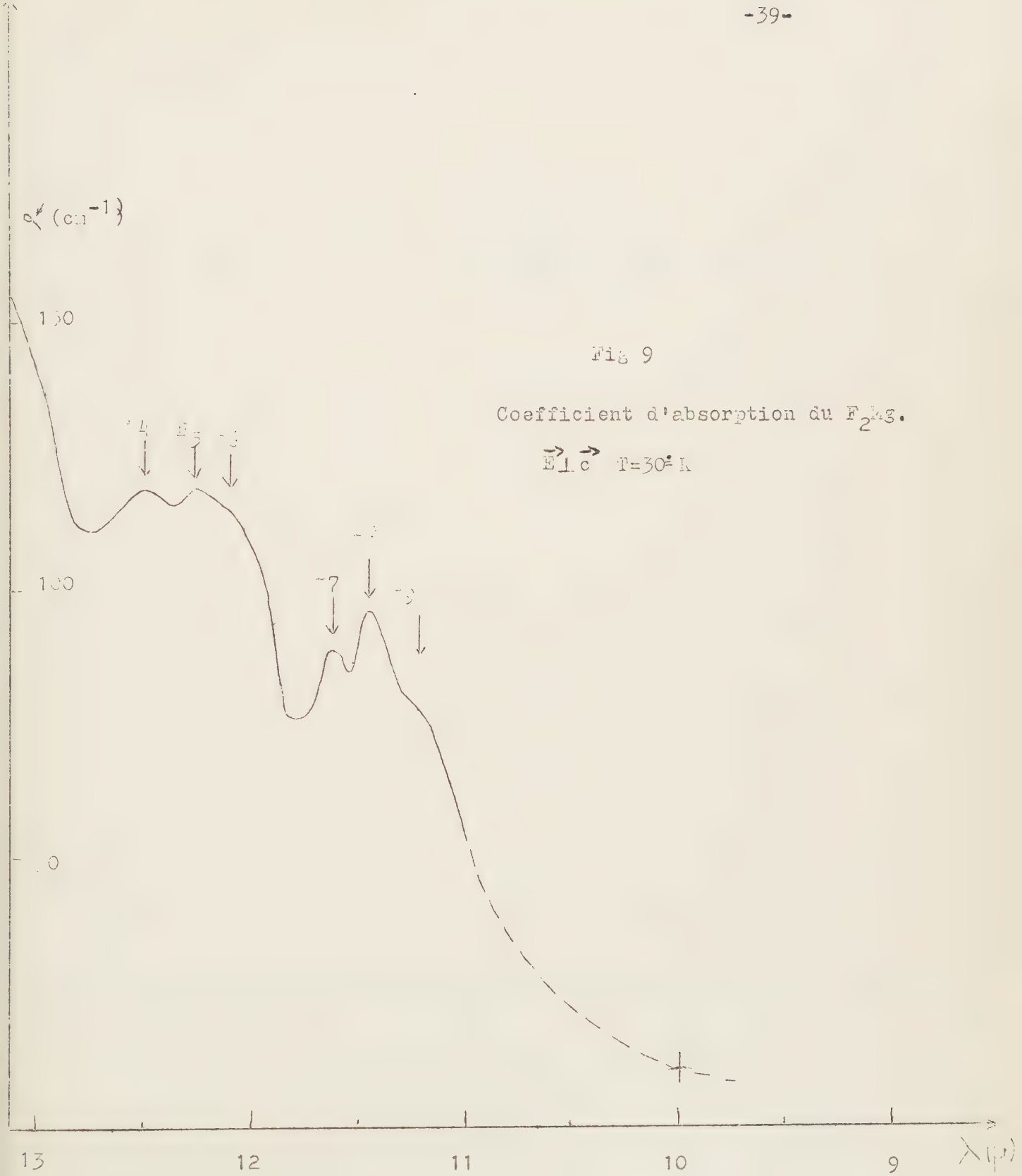


Fig 9

Coefficient d'absorption du F_2^4g.

$\vec{E} \perp \vec{c}$ T=30° K

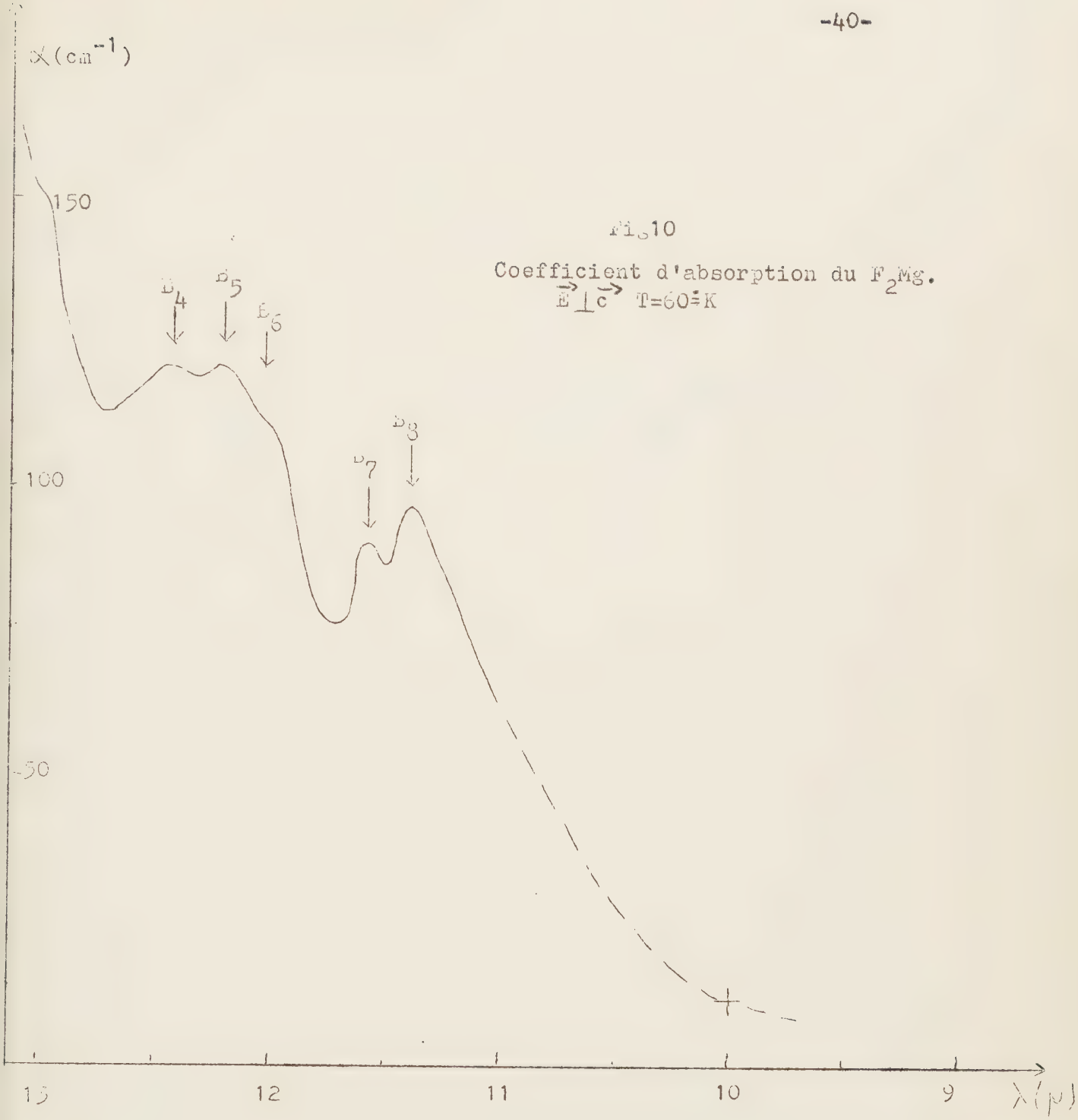


Fig.10

Coefficient d'absorption du F_2Mg.
$\vec{E} \perp \vec{c}$ T=60°K

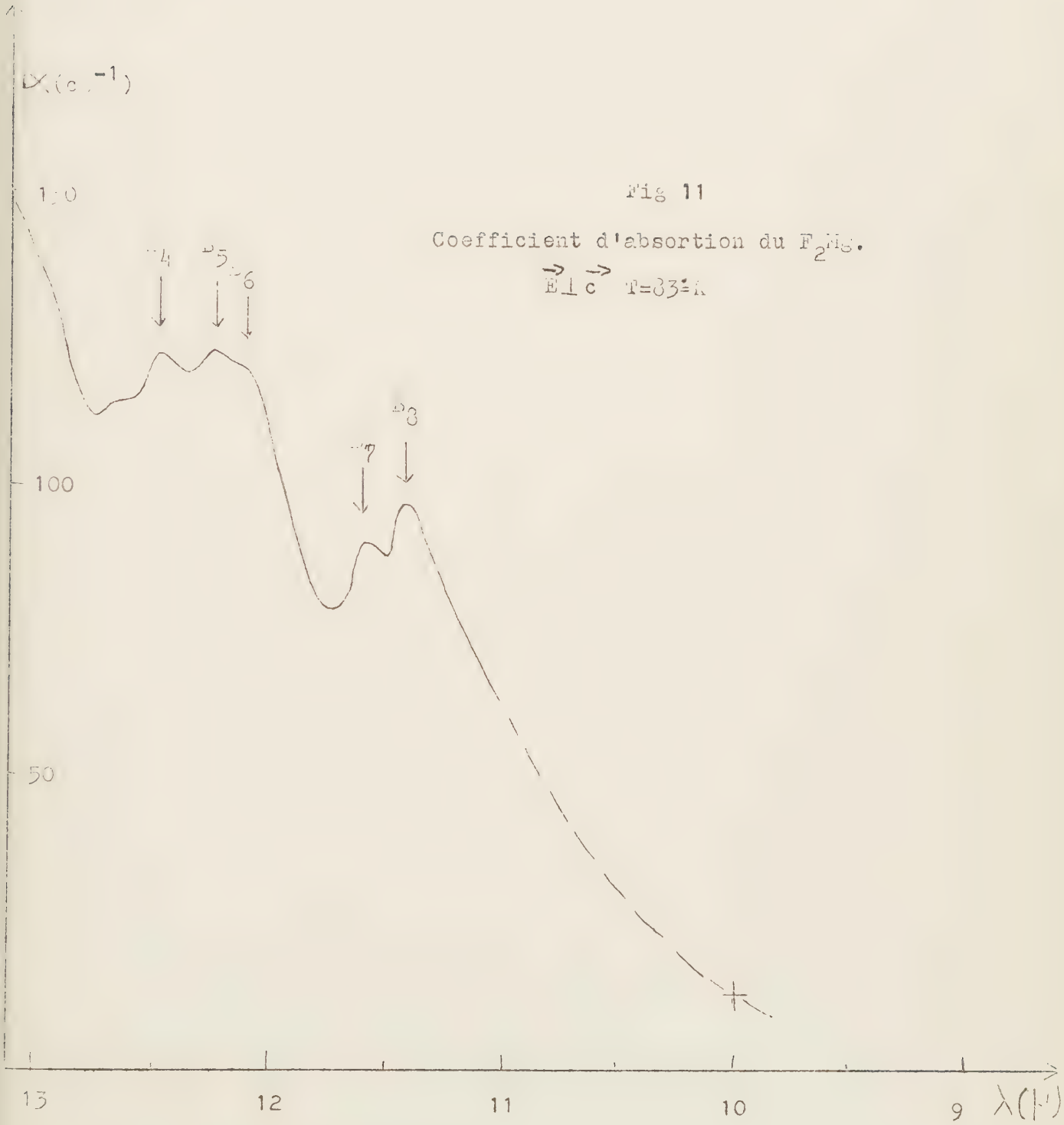


Fig 11

Coefficient d'absorption du F_2Mg.

$\vec{E} \perp \vec{c}$ T=83°K

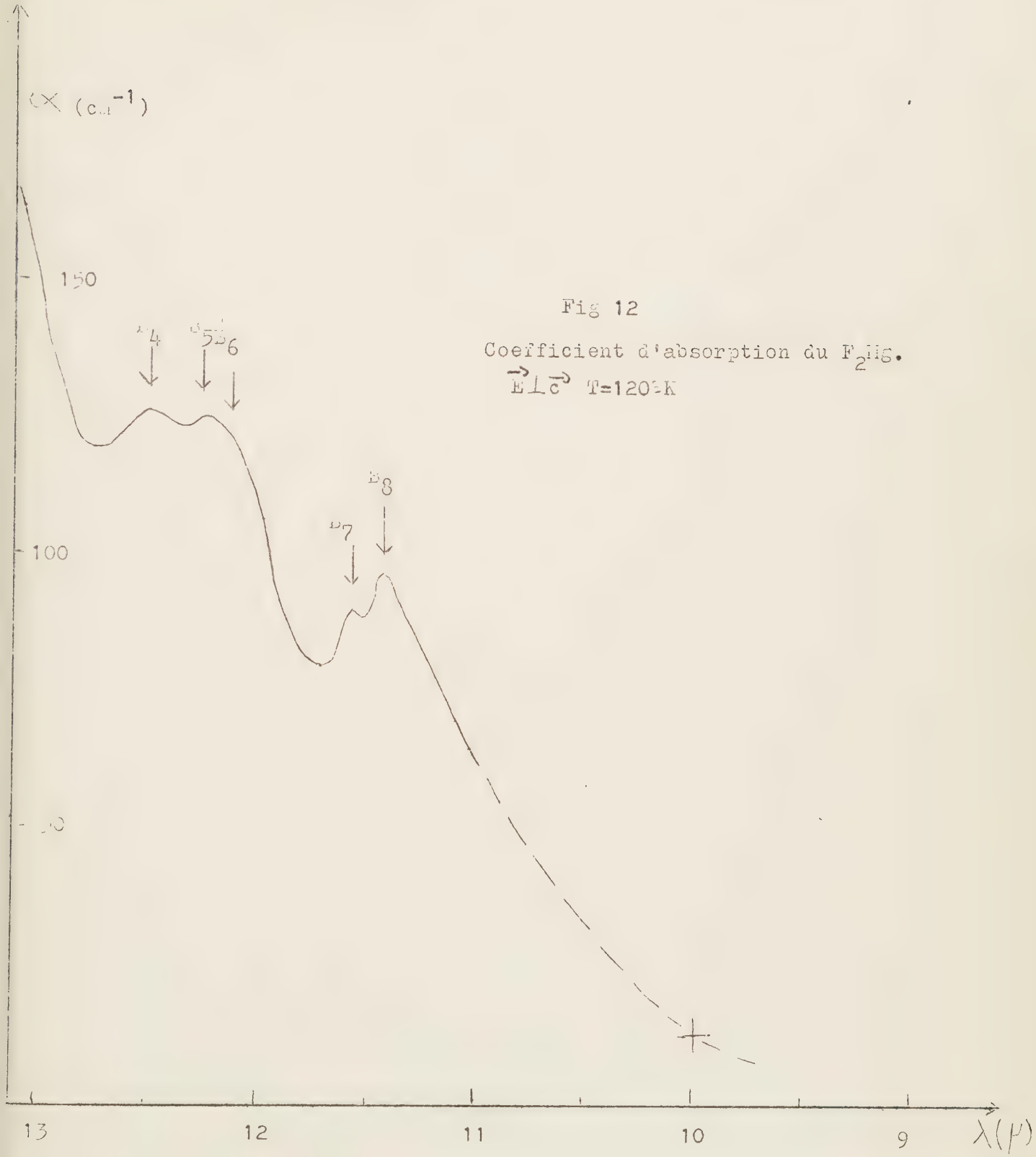


Fig 12

Coefficient d'absorption du F_2Mg.

$\vec{E} \perp \vec{c}$ T=120°K

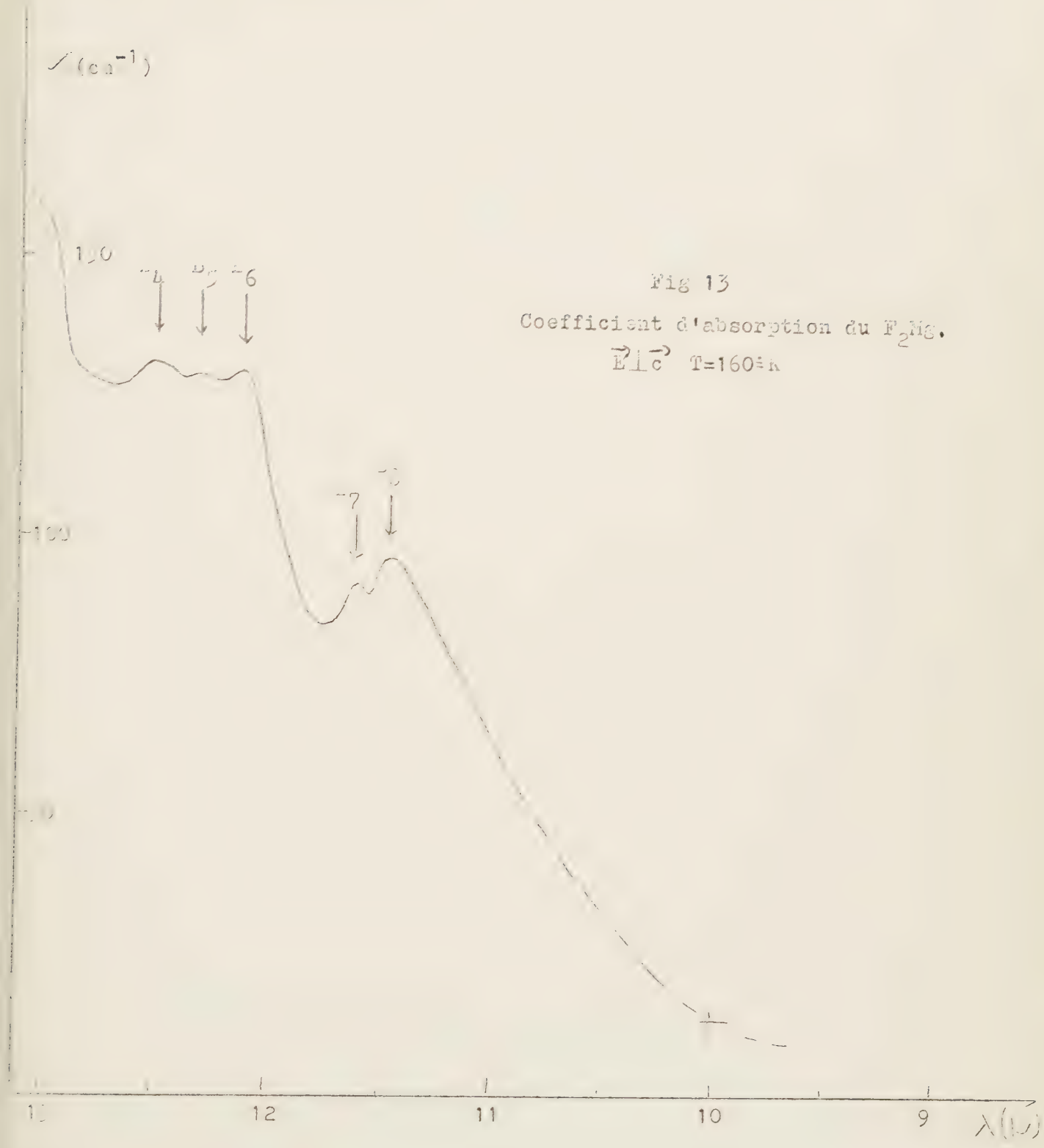


Fig 13

Coefficient d'absorption du F_2Mg.

$\vec{E} \perp \vec{c}$ T=160°K

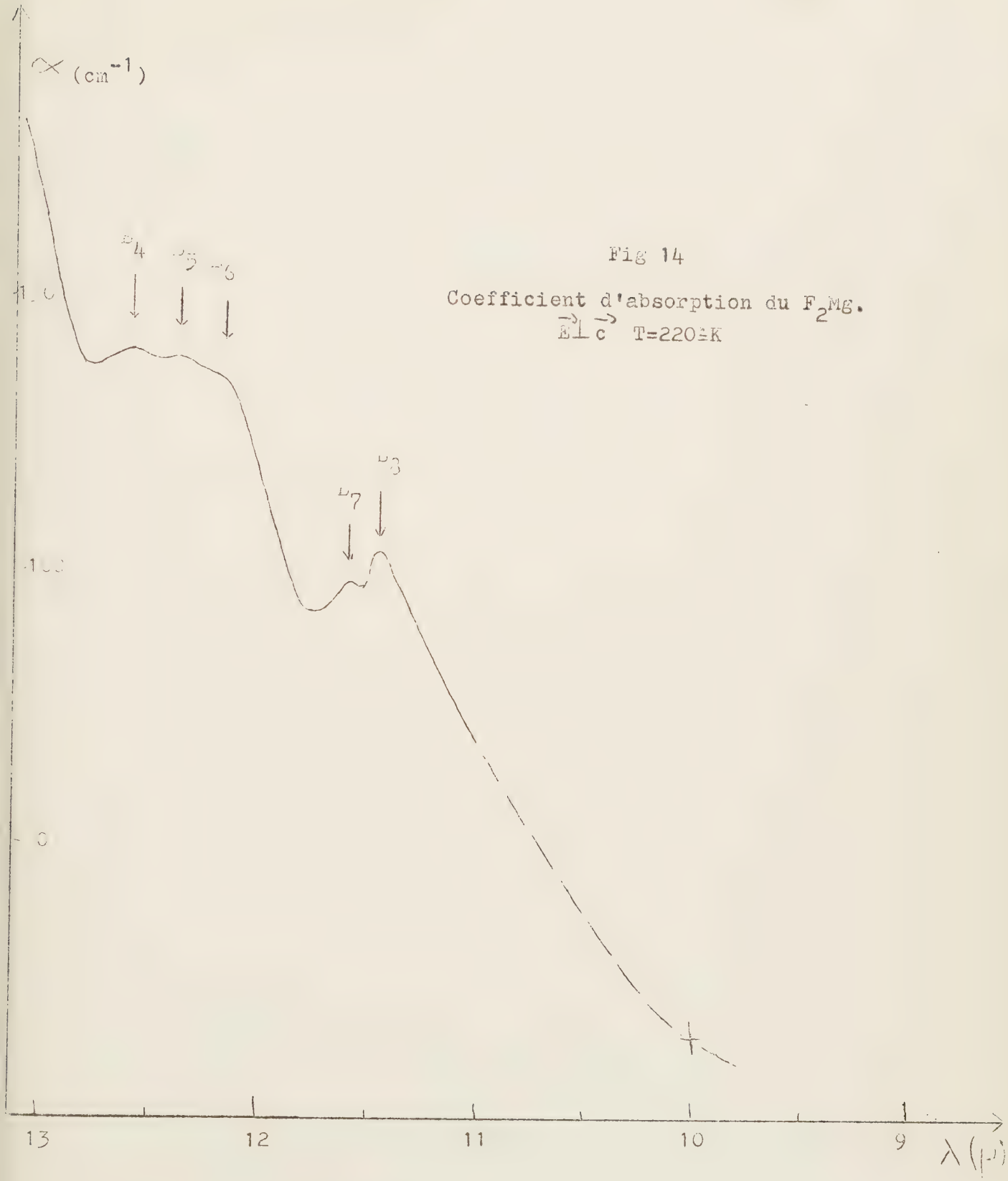


Fig 14

Coefficient d'absorption du F_2Mg.
$\vec{E} \perp \vec{c}$ T=220°K

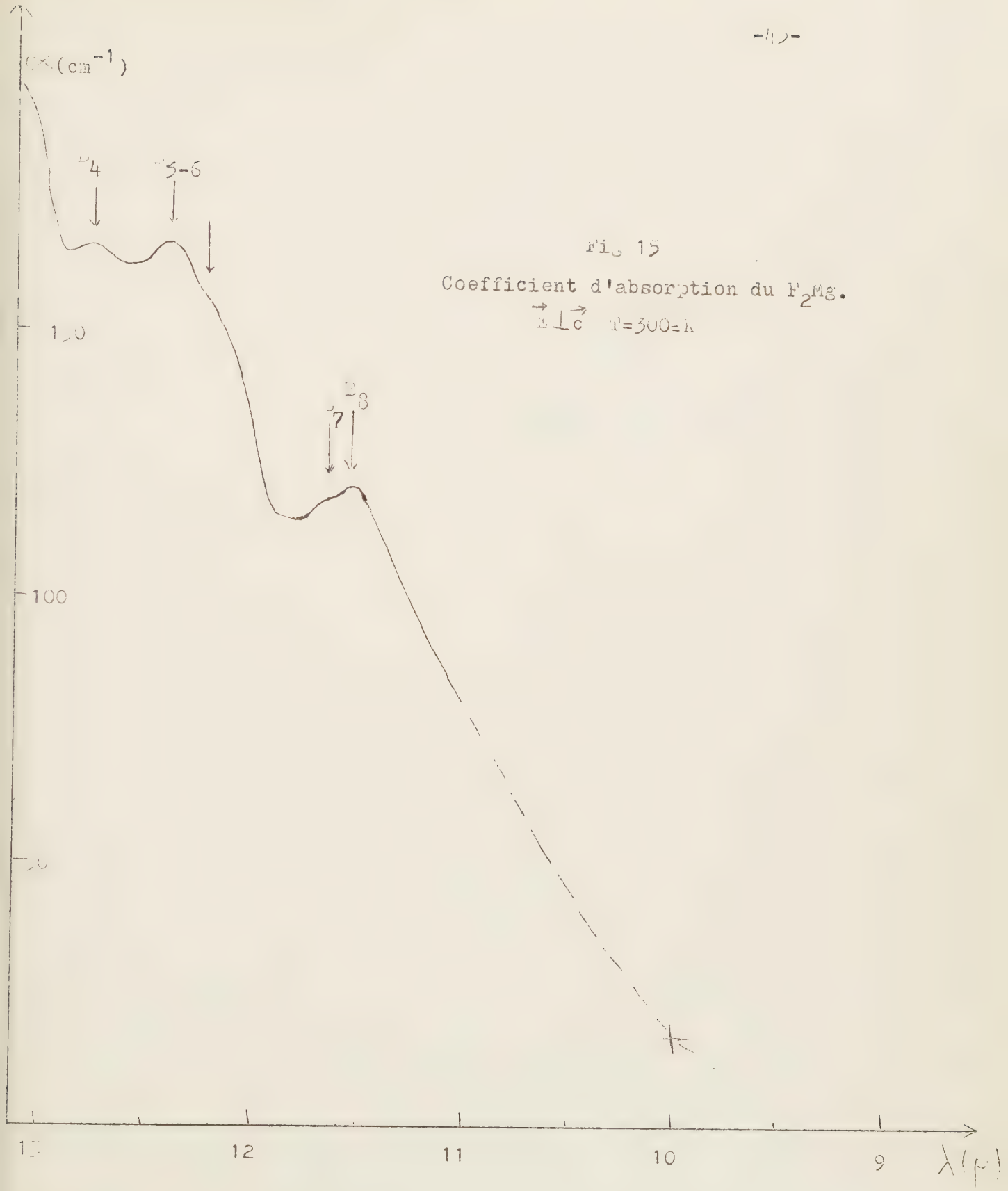


Fig. 15

Coefficient d'absorption du F_2Mg.

$\vec{E} \perp \vec{c}$ T=300°K

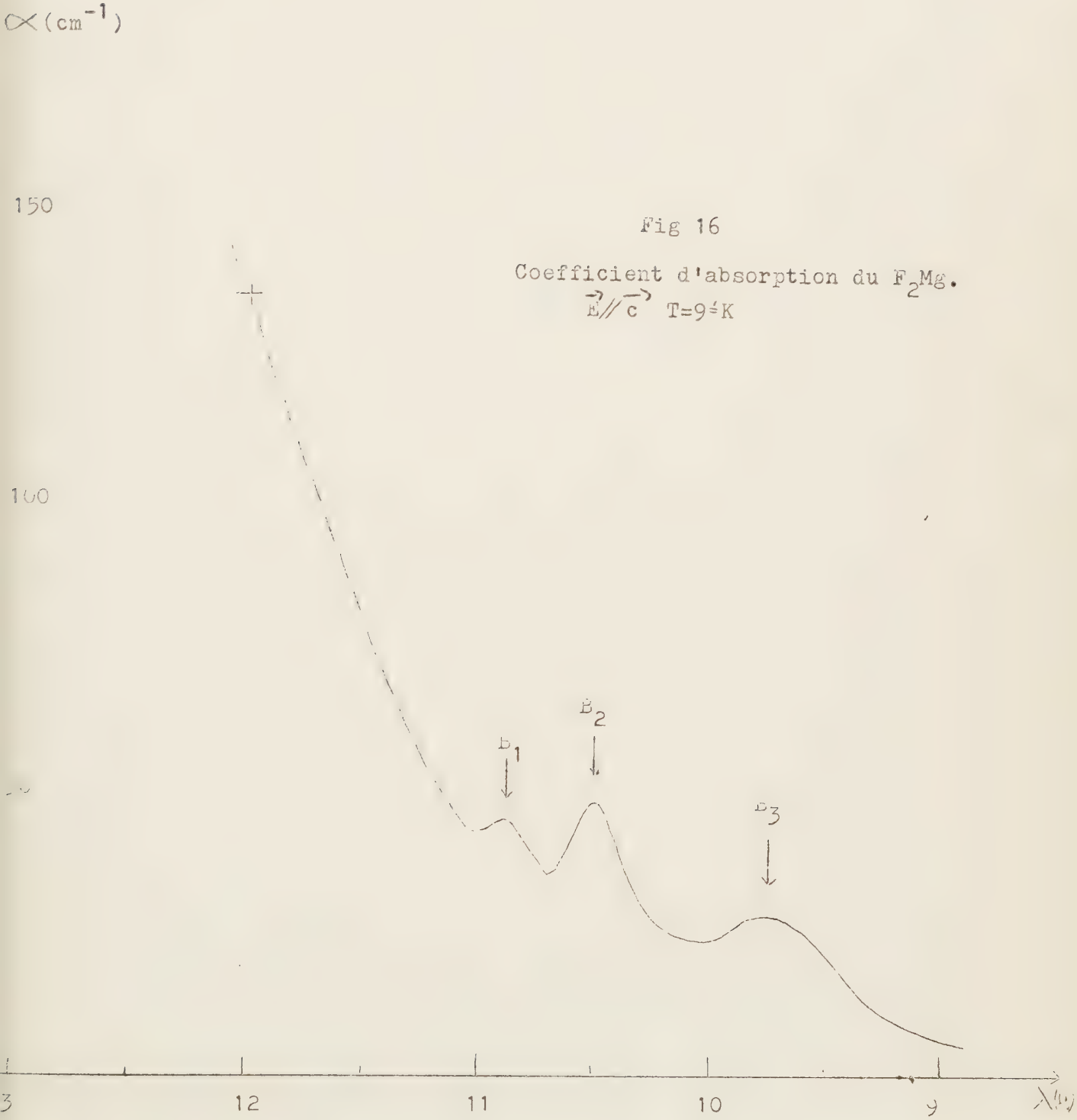


Fig 16

Coefficient d'absorption du F_2Mg.
$\vec{E} // \vec{c}$ T=9°K

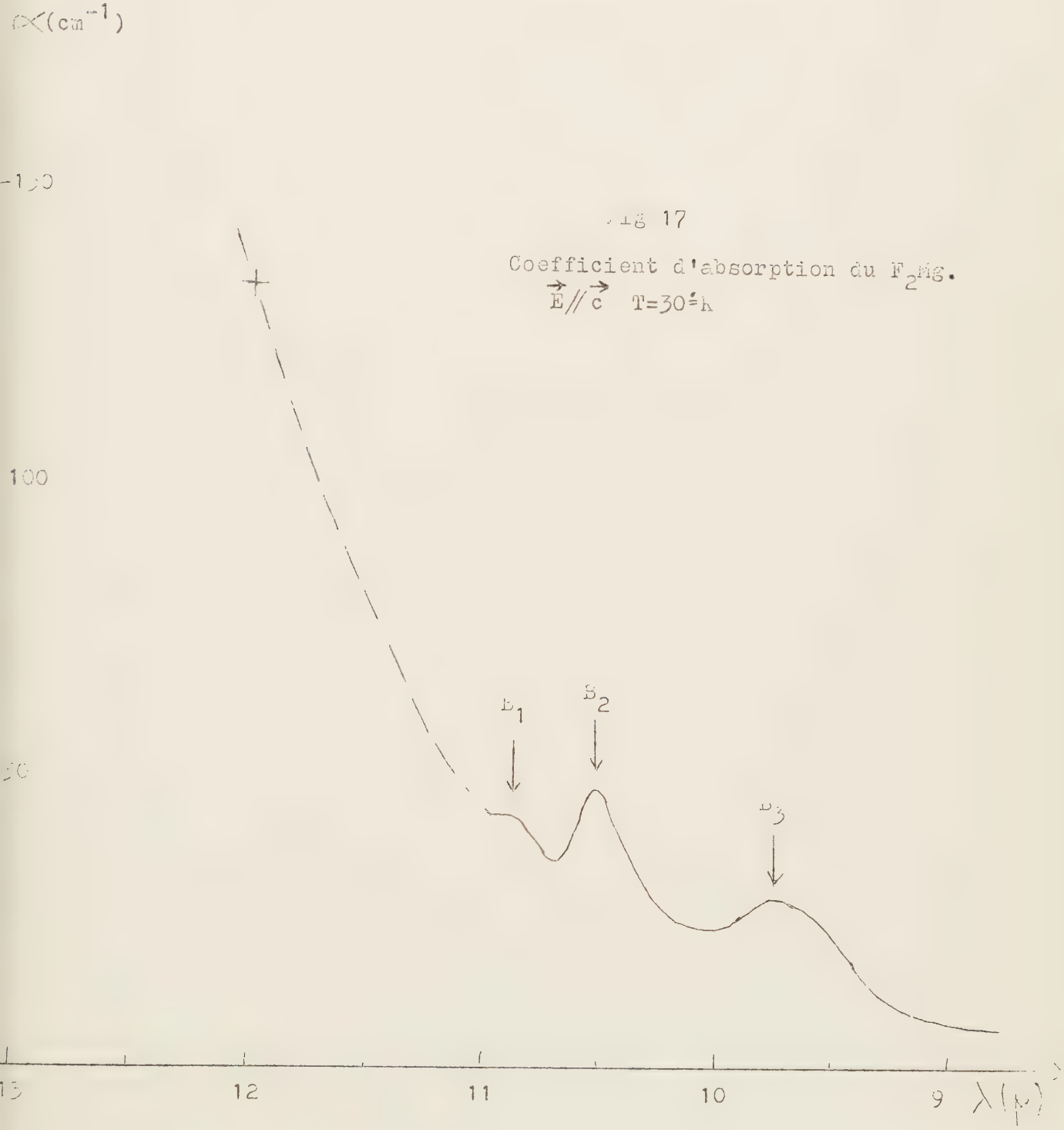


Fig 17

Coefficient d'absorption du F_2Mg.
$\vec{E} // \vec{c}$ T=30°k

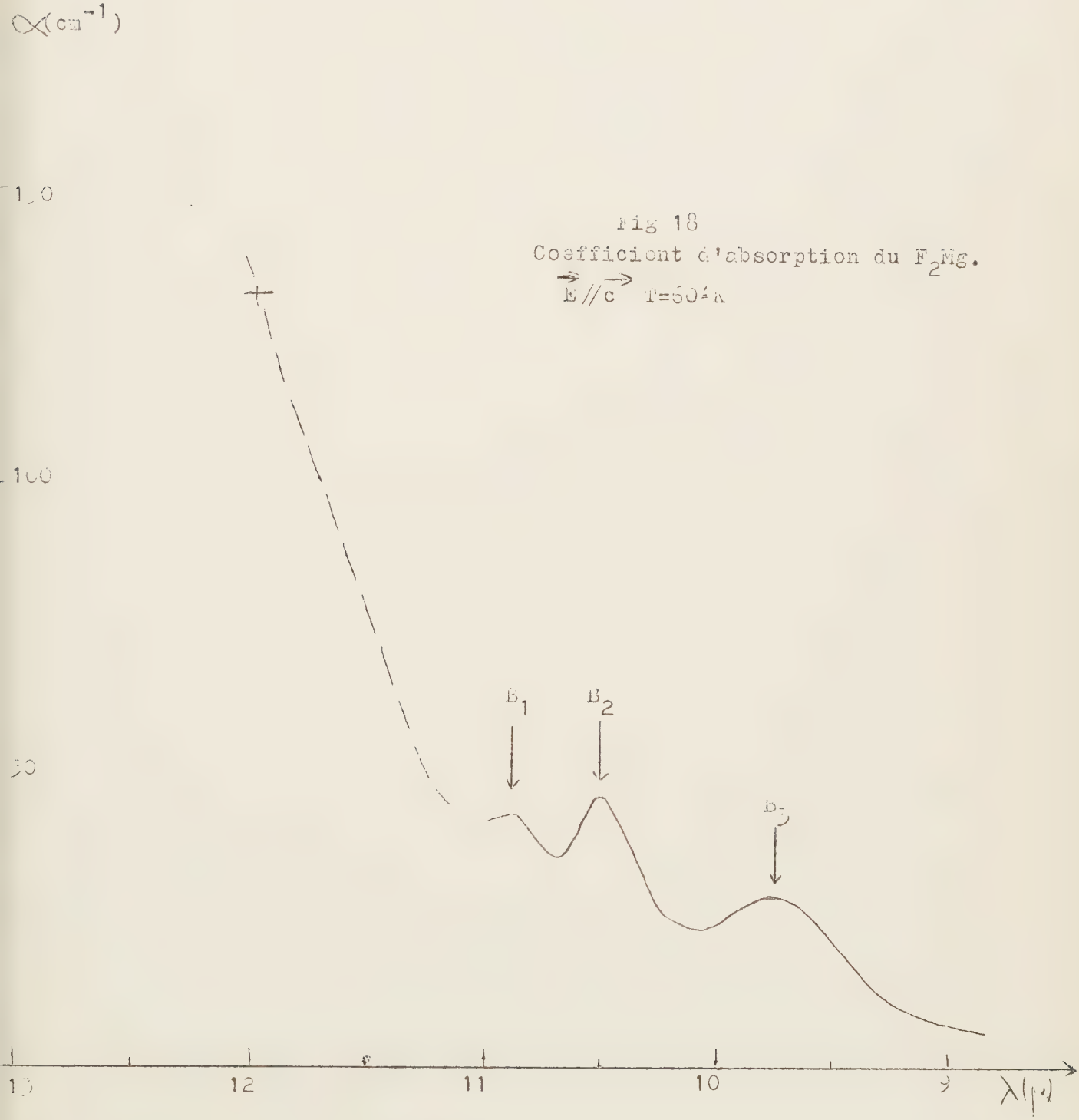


Fig 18
Coefficient d'absorption du F_2Mg.
$\vec{E} // \vec{c}$ T=50°K

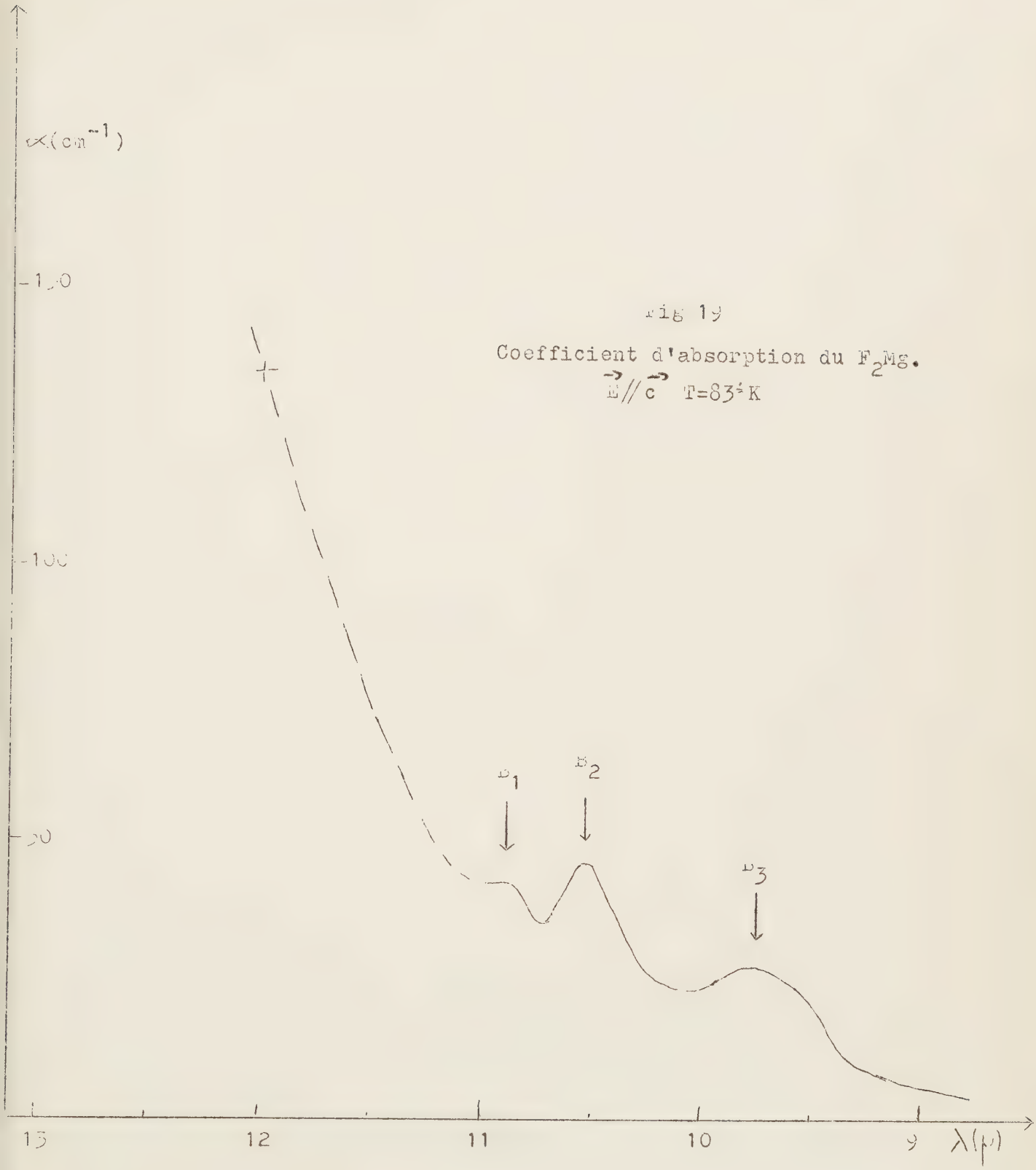


fig 19

Coefficient d'absorption du F_2Mg.

$\vec{E} // \vec{c}$ T=83°K

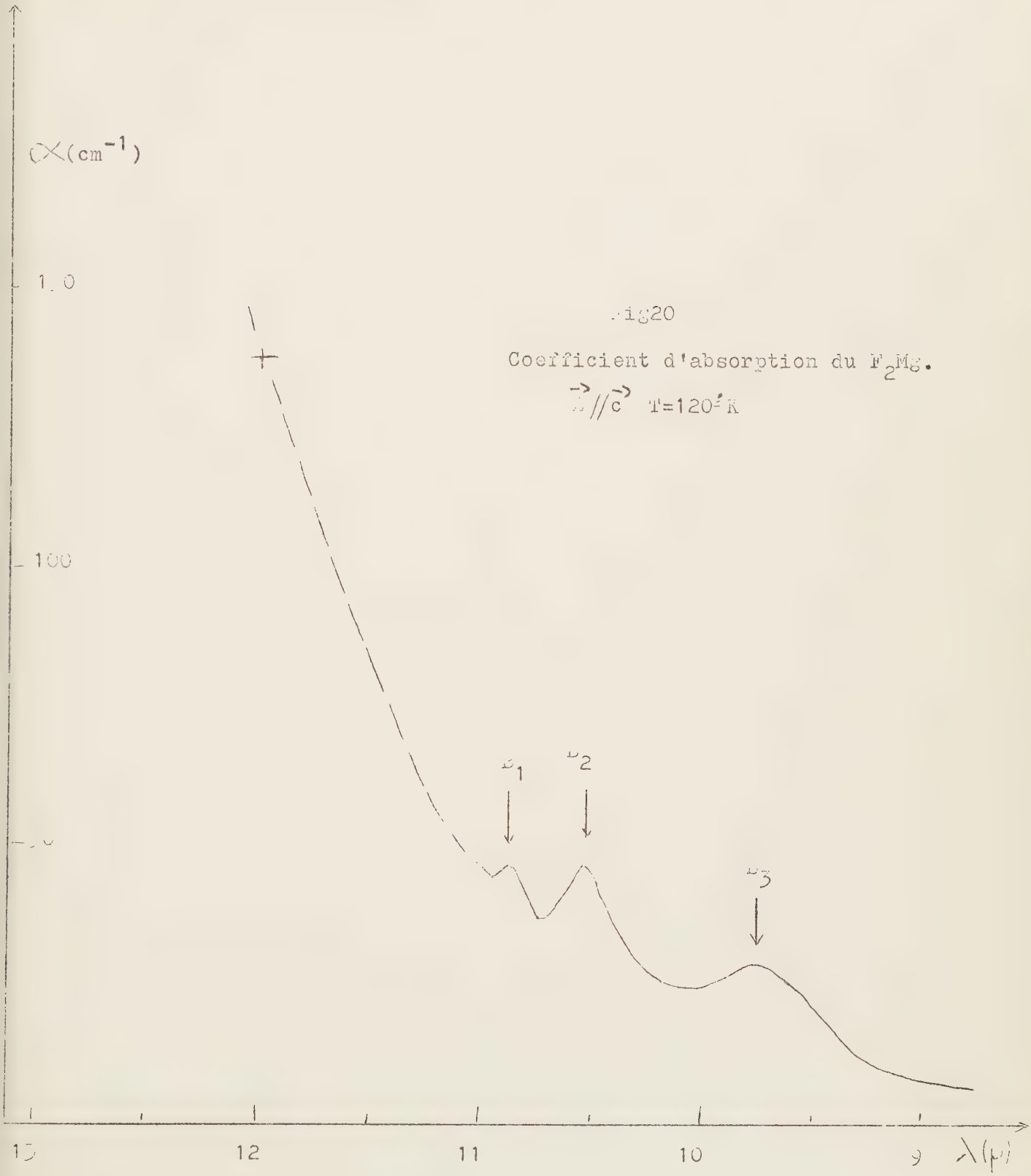


Fig20

Coefficient d'absorption du F_2Mg.

$\vec{E} // \vec{c}$ T=120°K

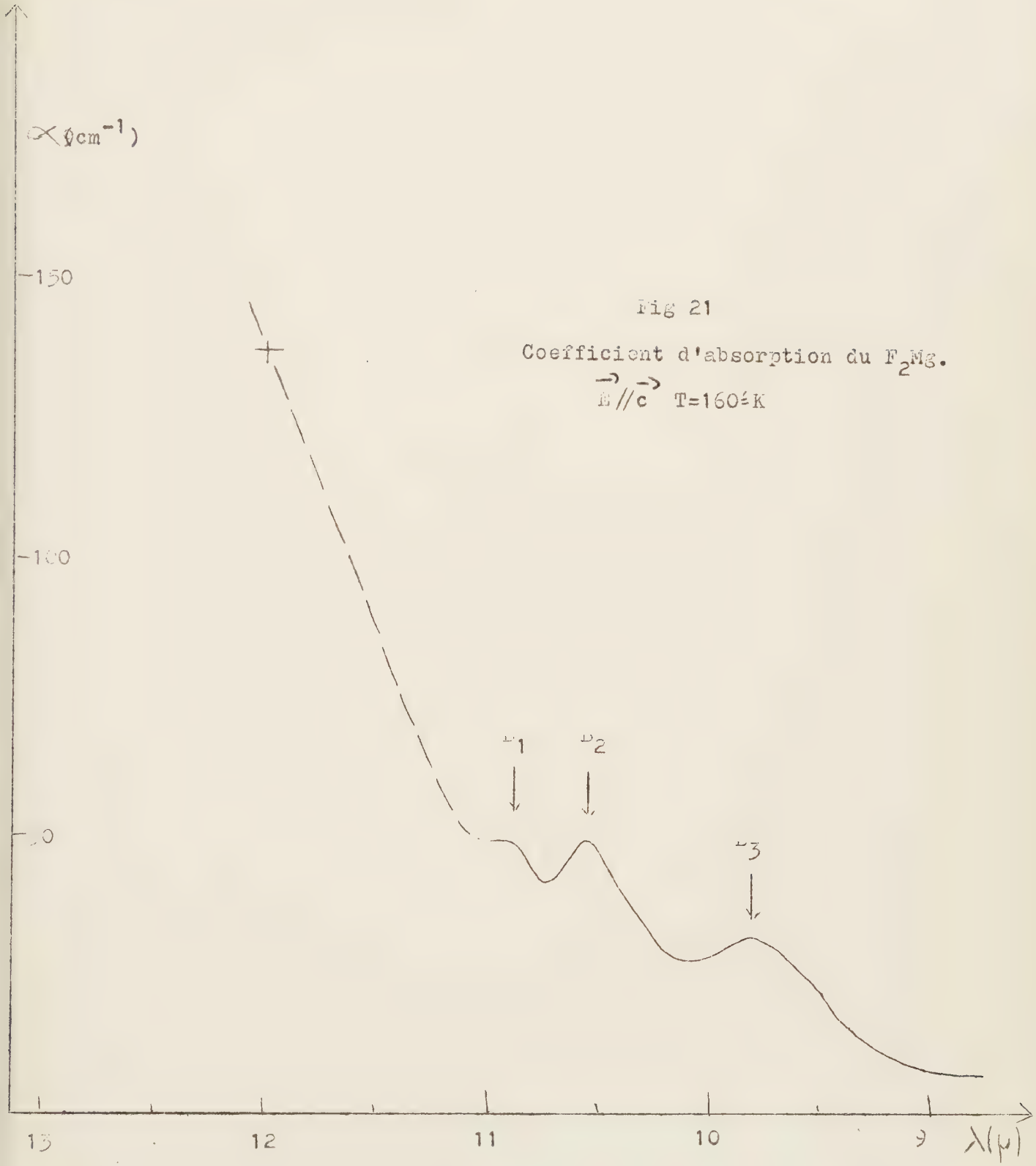


Fig 21

Coefficient d'absorption du F_2Mg.

$\vec{E} // \vec{c}$ T=160°K

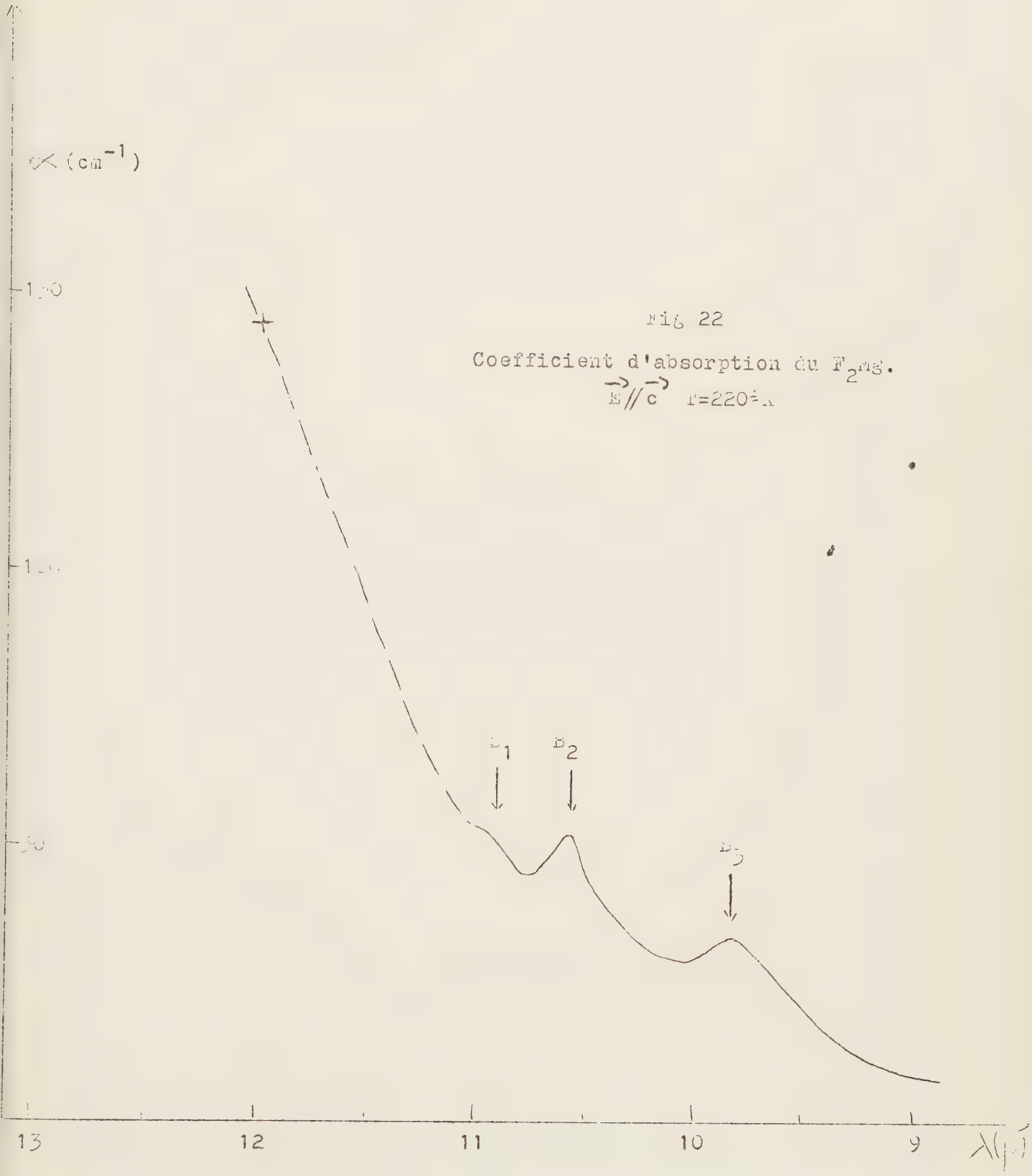


Fig 22

Coefficient d'absorption du F_2Mg.

$\vec{E} // \vec{c}$ T=220°K

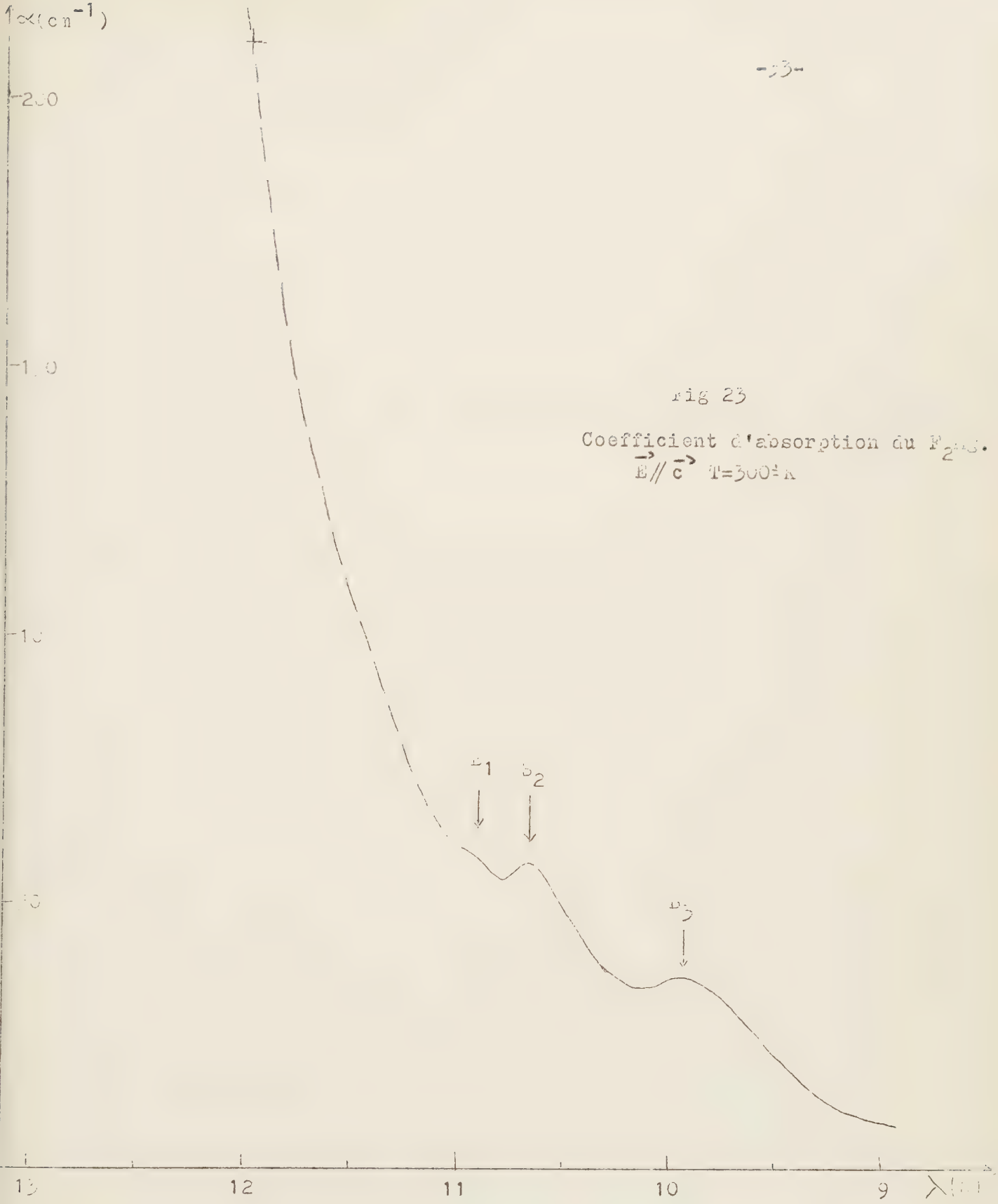


fig 23

Coefficient d'absorption du F_2^{+}.
$\vec{E} // \vec{c}$ T=300°K

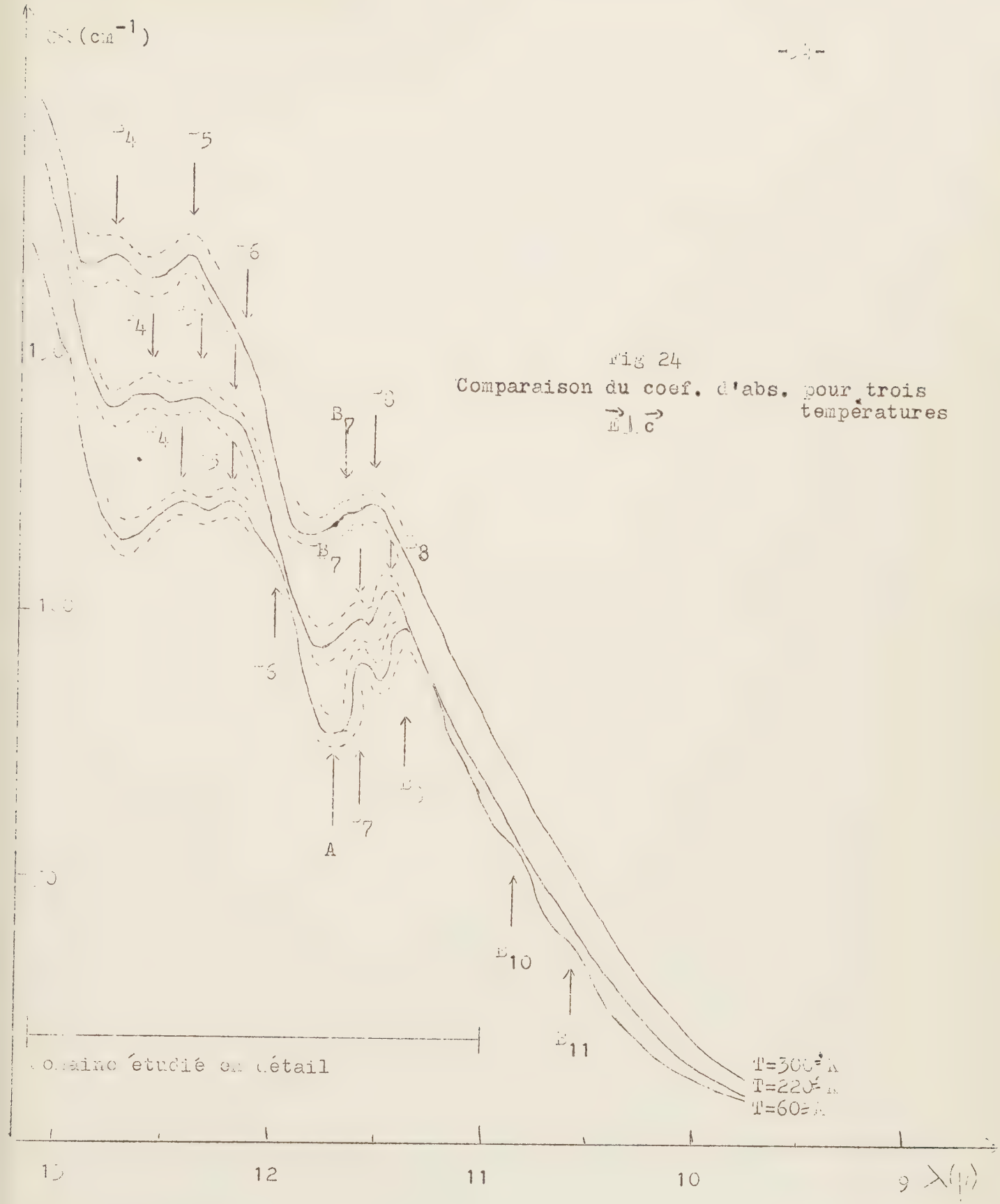


fig 24
Comparaison du coef. d'abs. pour trois températures
$\vec{E} \perp \vec{c}$

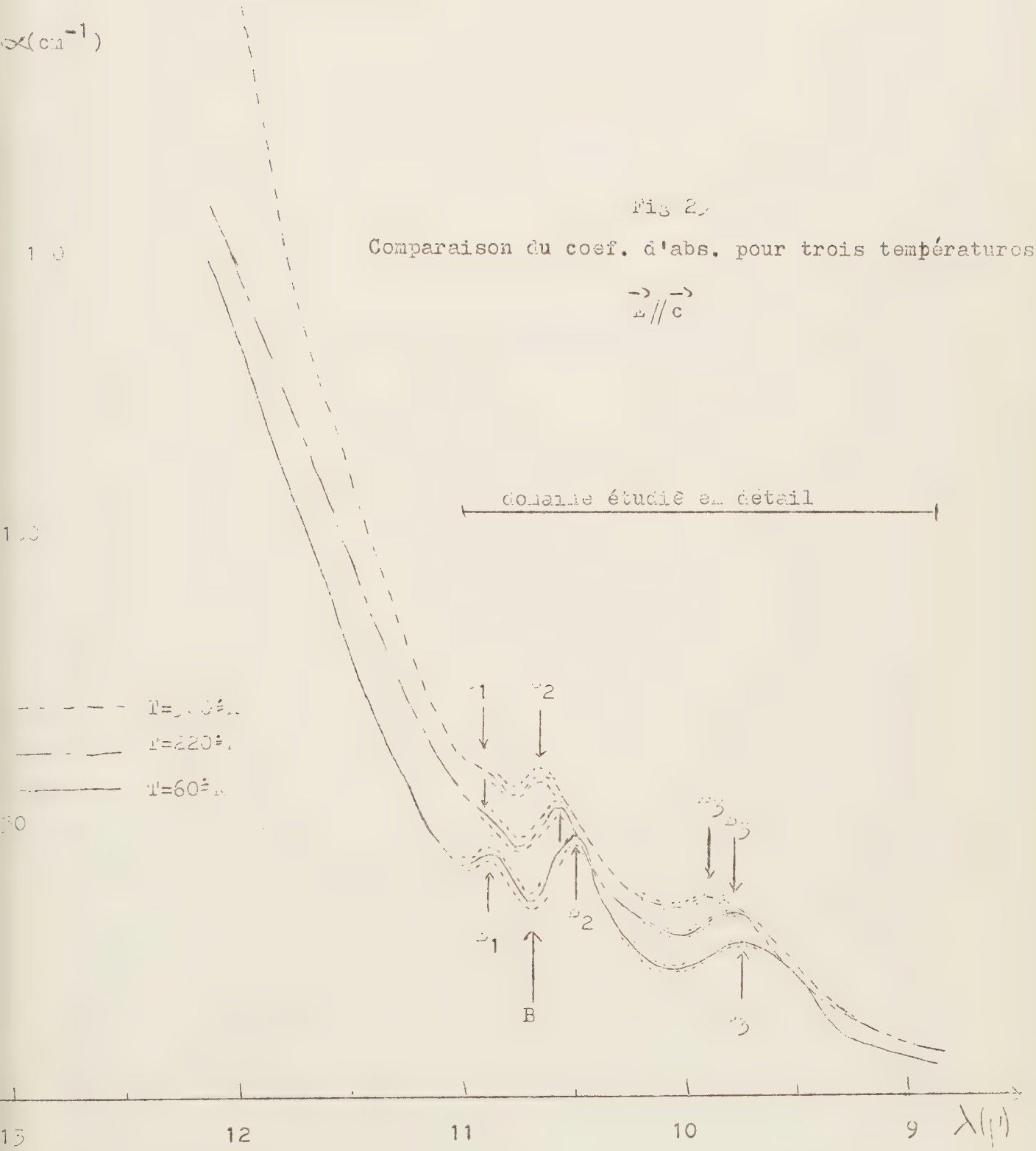


Fig 2

Comparaison du coef. d'abs. pour trois températures

$\vec{E} // \vec{c}$

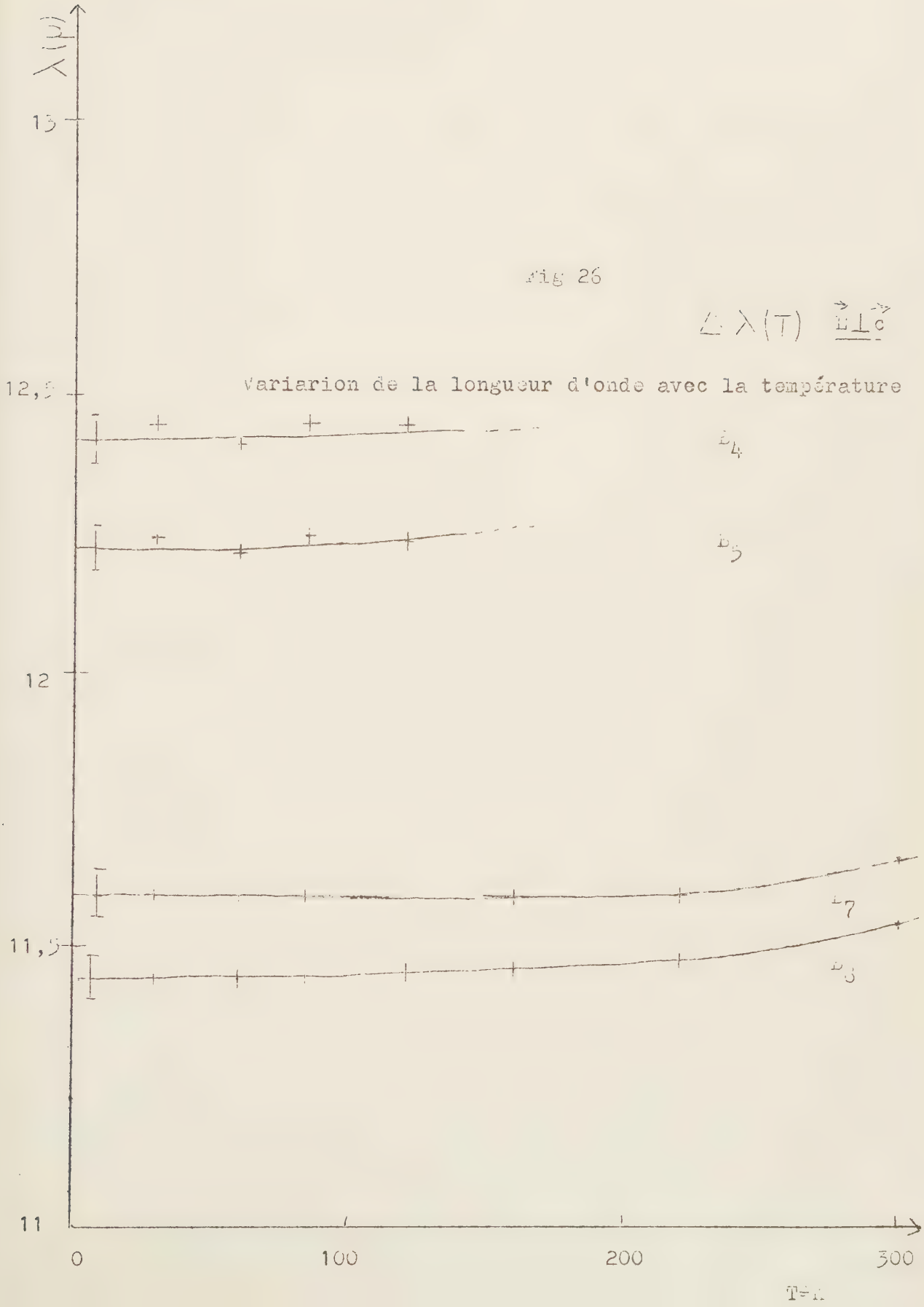


Fig 26

$\Delta\lambda(T)$ $\vec{E}\perp\vec{c}$

Variarion de la longueur d'onde avec la température

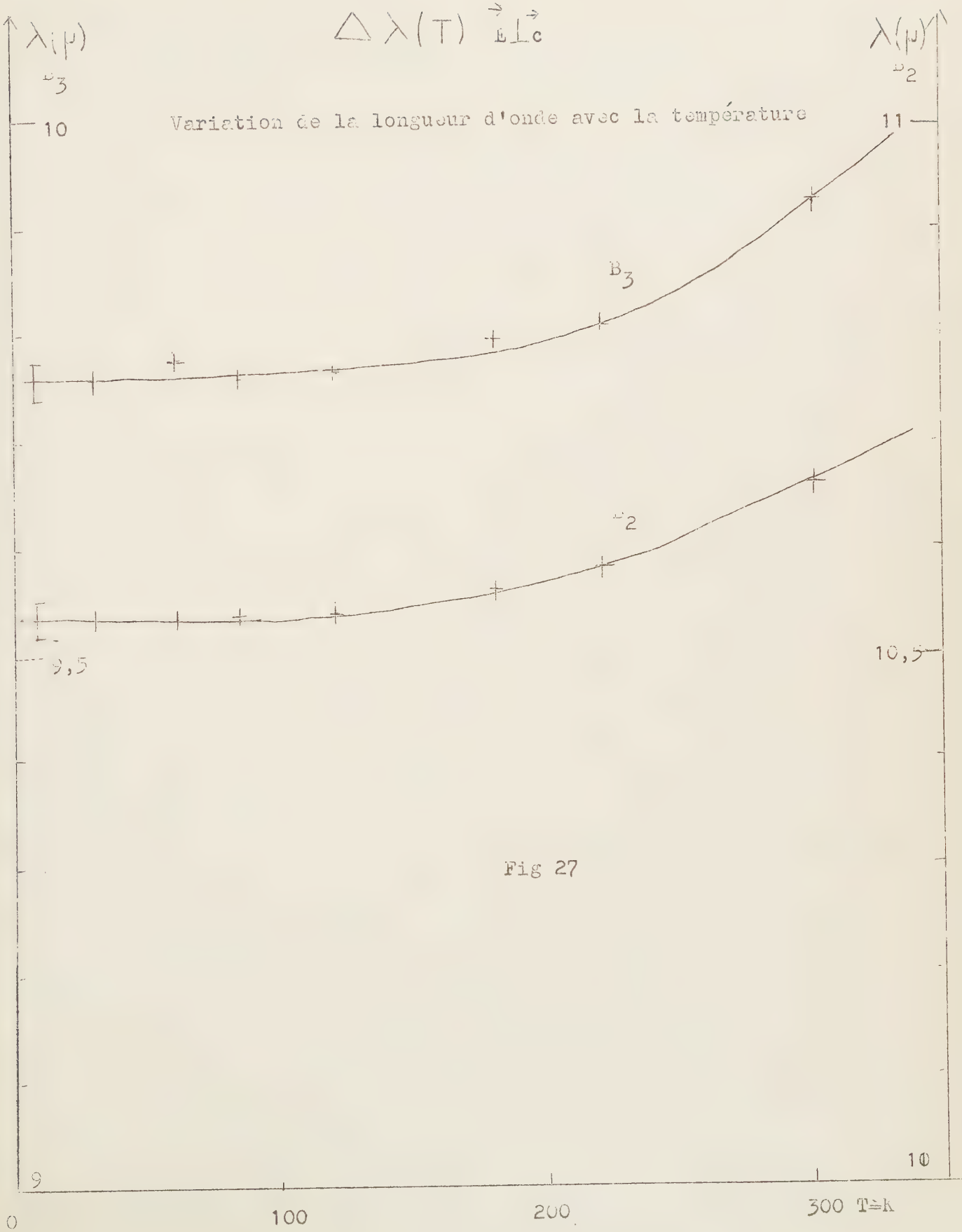
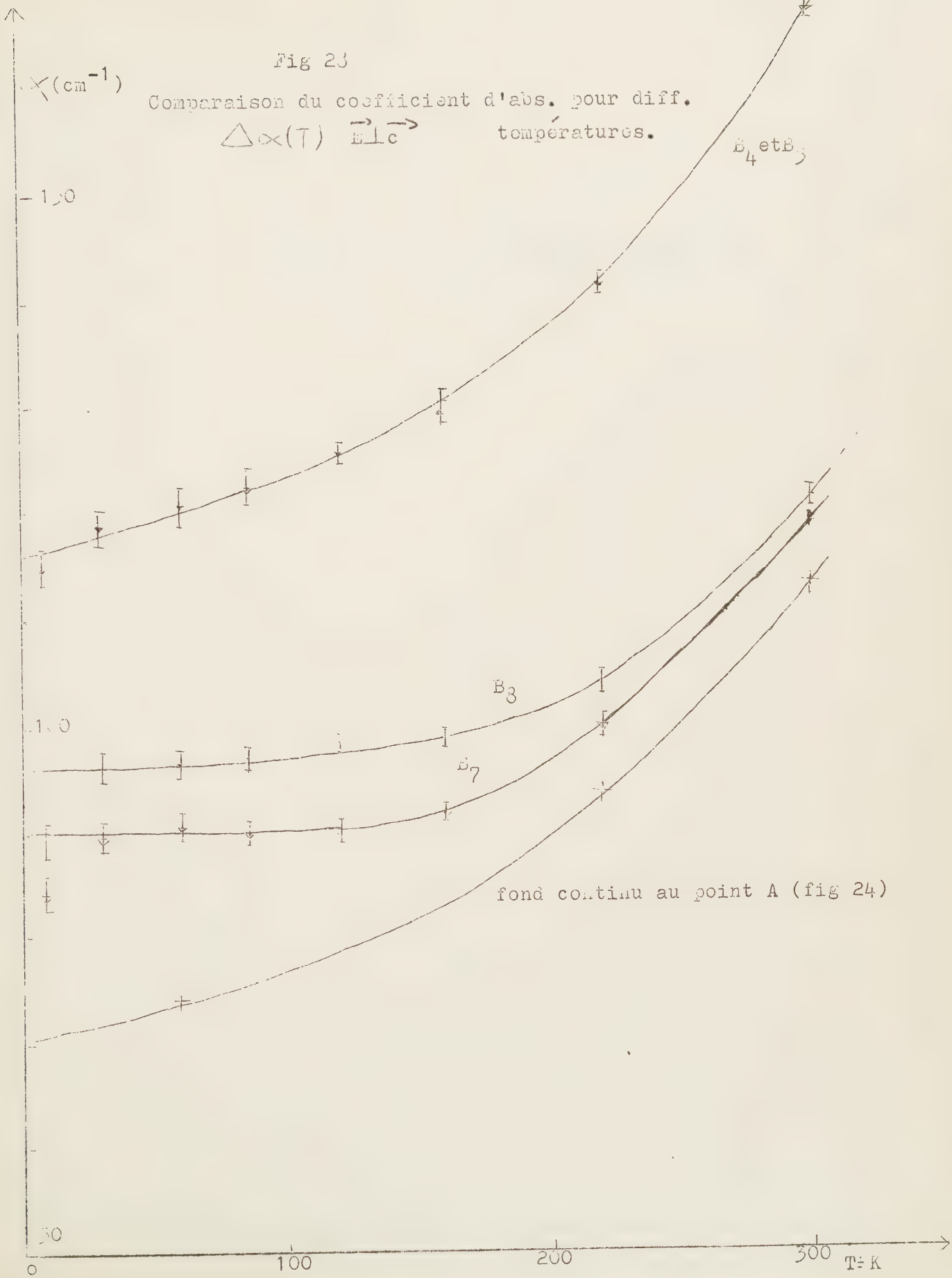

$\Delta\lambda(T)$ $\vec{E}\perp\vec{c}$
$\lambda(\mu)$
B_3
$\lambda(\mu)$
B_2
Variation de la longueur d'onde avec la température
10
11
B_3
B_2
9,5
10,5
9
10
0
100
200
300 T=K

Fig 27

Fig 23

Comparaison du coefficient d'abs. pour diff. températures.

$\Delta\alpha(T)$ $\vec{E}\perp\vec{c}$



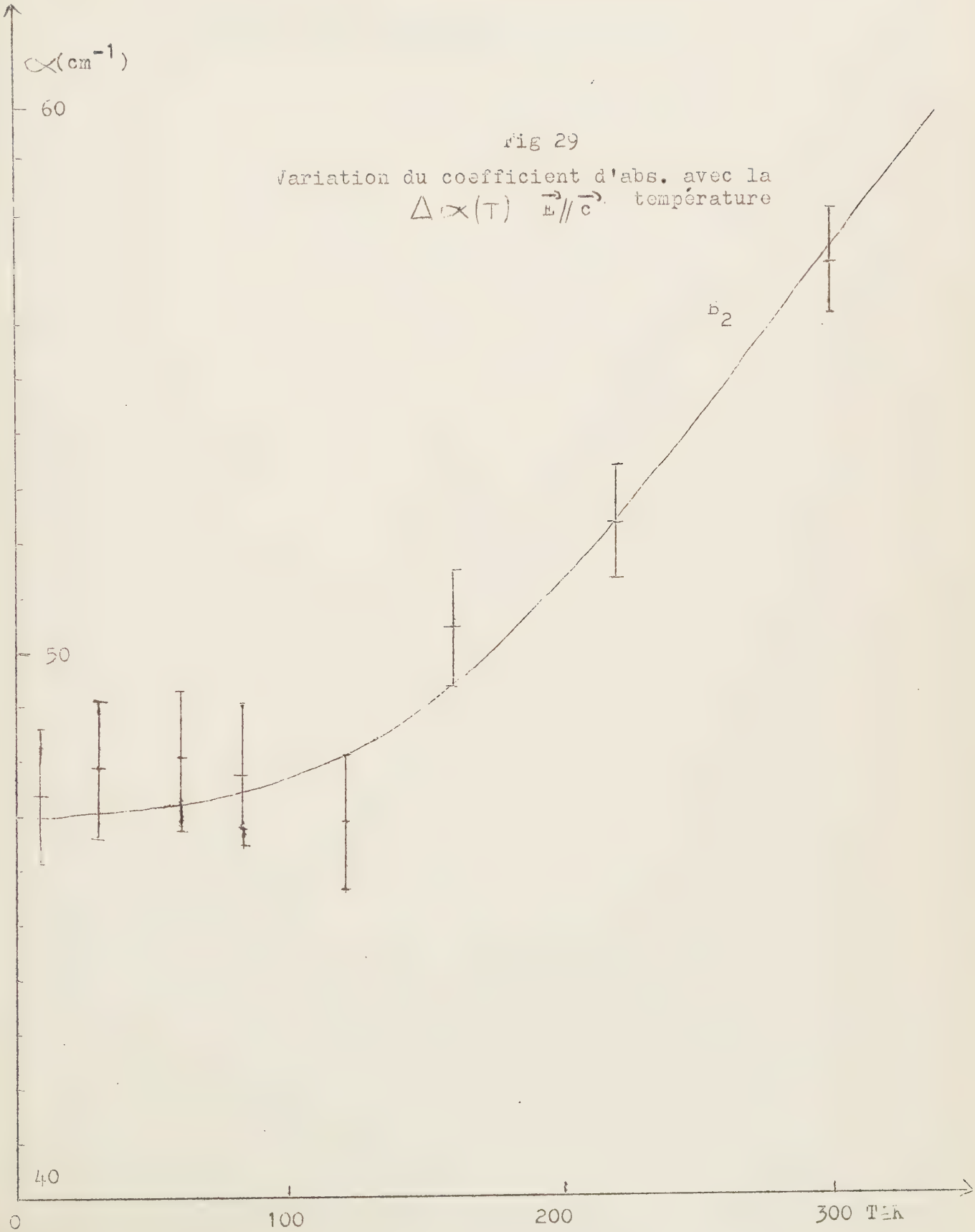


Fig 29

Variation du coefficient d'abs. avec la température

$\Delta\alpha(T)$ $\vec{E} // \vec{c}$

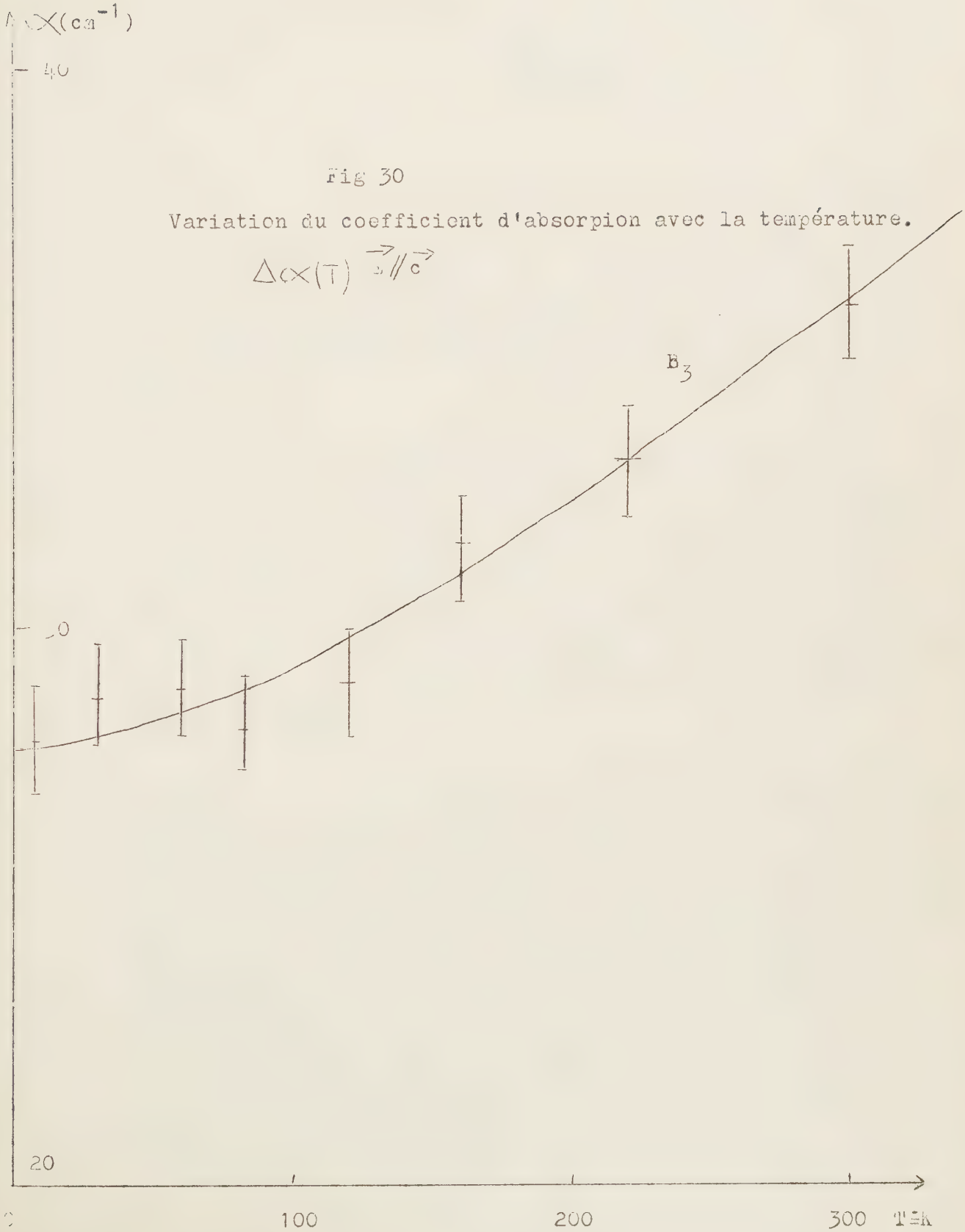


Fig 30

Variation du coefficient d'absorpion avec la température.

$\Delta\alpha(T)$ $\vec{E} // \vec{c}$

CHAPITRE III.

Rappel de la théorie des vibrations dans les réseaux cristallins.

-=-=-=-=-

Afin d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus précèdemment, ainsi que d'autres résultats obtenus par ailleurs, nous sommes amenés à étudier les vibrations dans les cristaux et l'intéraction de ces vibrations avec le rayonnement. Nous commencerons par examiner le cristal non perturbé.

La méthode générale consiste à obtenir un système d'équations différentielles du 2ème ordre homogènes. Puis on est amené à opérer un certain nombre d'hypothèses et de transformations pour résoudre ces équations. Le calcul étant maintenant bien connu (13) nous avons plutôt cherché à développer un formalisme permettant d'utiliser directement les résultats de l'algèbre linéaire. Ce travail est surtout donné à l'appendice I.

Pour obtenir le système d'équation on développe l'expression de l'énergie potentielle en série de Taylor, en fonction des déplacements des atomes et on s'arrête aux termes de formes quadratiques. On est ainsi amené à effectuer une approximation qui peut parfois être grossière. Cette approximation dépend de la forme de l'énergie potentielle d'intéraction des atomes c'est à dire du type de liaison. Nous rechercherons donc en premier lieu le type de liaison et ses conséquence sur les différentes approximations que nous serons amenés à effectuer.

Type de Liaison et approximations

Nous savons que les solides cristallins se distinguent des autres solides par un arrangement périodique des atomes. On peut ainsi reproduire toute la structure cristalline en appliquant à un "motif" un ensemble de translations de la forme $\vec{E_n} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$ où $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ sont trois vecteurs non coplanaires et n_1, n_2, n_3 des nombres entiers.

On classe les cristaux suivant leur type de liaison : ionique, moléculaire (force de Van der Waals), valence, métallique. Le fluorure de magnésium étant fortement ionique nous ne nous préoccuperons que du premier type. Nous trouverons que les fréquences de vibrations du réseau sont de l'ordre de celles de l'infrarouge, c'est à dire que leur énergie est faible par rapport à l'énergie de transition électronique (dans le cadre des cristaux ioniques ou covalents). Aussi peut-on considérer que l'état des électrons n'est pas changé lors du déplacement des ions celui-ci étant "lent". C'est l'hypothèse adiabatique. On considère les atomes comme des ensembles ionisés dont l'énergie interne n'est pas modifiée par le déplacement ; si cet ensemble est considéré comme indéformable on a un ion rigide, sinon, on a le type ion déformable (ou polarisable). La liaison dans les cristaux ioniques provient de deux termes principaux : un terme attractif (ou ionique) provenant de l'intéraction coulombienne entre les charges, et un terme répulsif que l'on peut faire découler phénomènologiquement du principe d'exclusion de Pauli. Le premier terme sera corrigé par un terme d'échange et si les deux ions se "recouvrent" il sera nécessaire de corriger l'ensemble de ces deux termes. On amène alors à la conclusion que le cristal est en équilibre sous l'action de deux termes l'un attractif coulombien de la forme :

$$\sum_{a>b} \frac{e_a e_b}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}$$

où e_a et $\vec{r}_a$ sont la charge et la position de l'ion a, et l'autre répulsif que l'on peut prendre suivant BORN et MAYER du type $\sum_{a>b} A \exp\left(-\frac{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}{B}\right)$ où A et B sont deux constantes dépendant du type d'ions. Nous supposerons pour les calculs qui suivent que ces termes sont réellement les termes décrivant l'énergie potentielle de ce cristal bien qu'ils ne soient eux-mêmes que les résultats d'une série d'approximations.

Il est en effet facile de voir que ces types de potentiels sont eux mêmes des approximations : ce sont des intéractions à 2 corps. C'est à dire que l'intéraction mutuelle de deux atomes est inchangée si l'on déplace un troisième atome même très proche. Ceci est certainement inexact. De même lo potentiel coulombien égal à $\frac{e_a e_b}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}$ signifie que l'on ne tiendra pas compte de la defformation des couches électroniques et que l'on suppose que les centres des charges positives et négatives seront confondues entre eux et avec le centre de masse de l'ion. Nous verrons au chapitre V que nous préférerons partir d'une hypothèse légèrement différente pour le potentiel répulsif, de comparer les résultats à ceux déduit d'un potentiel de BORN et MAYER, et de calculer de combien on s'écarte de ce type de liaison. Cependant comme ces hypothèses donnent un bon accord avec d'autres expériences (en particulier pour le calcul de l'énergie cohésive) nous supposerons qu'elles sont valables au moins pour calculer quels sont les ordres de grandeurs des différentes approximations effectuées pour obtenir un potentiel quadratique. Nous avons alors un système de charges qui, lorsqu'elles sont écartées de leur position d'équilibre, oscillent. Si on calcule le lagrangien d'origine électromagnétique d'un tel ensemble développé jusqu'au 3ème ordre on obtient (14) :

$$L = \frac{1}{2}\sum_a m_a v_a^2 + \sum_a \frac{m_a v_a^4}{c^2} - \sum_{a>b} \frac{e_a e_b}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} +$$

$$+ \sum_{a>b} \frac{r_a r_b}{2c^2|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}\left[\vec{v}_a \cdot \vec{v}_b + (\vec{v}_a \cdot \vec{n}_{ab})(\vec{v}_b \cdot \vec{n}_{ab})\right] \quad (3,1)$$

$\vec{n}_{ab}$ est un vecteur unitaire reliant d'ion "a" à l'ion "b". Or la vitesse moyenne de vibration des ions calculée pour la fréquence de coupure est de l'ordre de 10^5 cms. Ce qui est négligeable devant la vitesse de la lumière. Nous négligerons donc les 2ème et 4ème termes, ce qui revient à négliger les effets "radiatifs". Seul reste le terme d'intéraction coulombienne. Ceci revient aussi à négliger le champ magnétique. Introduisons maintenant une notation qui fasse ressortir la périodicité du réseau. Nous repérons la position d'équilibre d'un atome par le vecteur

$$\vec{r}_K(\ell) = (\ell_1 + K_1)\vec{a} + (\ell_2 + K_2)\vec{b} + (\ell_3 + K_3)\vec{c}.$$

$\vec{r}(l) = l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c}$ est une translation du réseau et repère l'origine des mailles si l'origine des vecteurs est placée à l'origine de la maille primitive et $\vec{r}_K = K_1 \vec{a} + K_2 \vec{b} + K_3 \vec{c}$ est un vecteur repérant l'atome K dans une maille donnée (ou dans la maille d'origine).

Aussi K_1, K_2, K_3 sont tels que

$$0 \leqslant K_1 , K_2 , K_3 < 1$$ (parfois à une translation du réseau prés.)

l et K sont donc des quantités qui représentent chacune 3 indices. On repèrera ensuite le déplacement de l'atome $\binom{\ell}{K}$ par un vecteur $\vec{U}_K(\ell)$. Nous prendrons pour reprérer les déplacements une base cartésienne $\vec{e}_{\alpha K}(\ell)$

alors $$\vec{U}_K(\ell) = \sum_\alpha U_{\alpha K_1}(\ell)\, \vec{e}_{\alpha K}(\ell)$$

Quelque soit le type de symétrie du cristal on peut toujours, bien que parfois ce mode de calcul ne soit pas pratique, prendre une base cartésienne. Le formalisme développé ici est donc toujours valable. De plus bien que les indices α et K soient d'origines très différentes, ils jouent par la suite le même rôle, ainsi les avons-nous groupés.

L'énergie potentielle Φ est une fonction des déplacements. Développons-la en série de Taylor

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{\alpha K \ell} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial U_{\alpha K}(\ell)} \right)_0 U_{\alpha K}(\ell) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha \beta \\ K K' \\ \ell \ell'}} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial U_{\alpha K}(\ell) \partial U_{\beta K'}(\ell')} \right)_0 U_{\alpha K}(\ell) U_{\beta K'}(\ell') + \qquad (3,2)$$

Le cristal vibrant autour de sa position d'équilibre, le terme du 1er ordre doit être nul. Comme nous le verrons plus loin les vibrations du cristal peuvent être représentées par un ensemble d'oscillateurs harmoniques (dans l'approximation du 2è ordre). Chaque oscillateur ou mode étant défini par 2 quantités $\vec{k}$ et j. La fréquence de l'oscillateur $(\vec{k}_j)$ est $\omega_j(\vec{k})$ et son énergie dans l'état fondamental est $\frac{1}{2} \hbar \omega_j(\vec{k})$. Si on suppose que le cristal est soumis à un seul mode $(\vec{k}_j)$ son énergie moyenne est $\frac{1}{2} \omega_j^2(\vec{k}) Q_j^2(\vec{k})$, où $Q_j^2(\vec{k})$ est la coordonnée décrivant ce mode. Si $\overline{U^2}$ est la valeur moyenne du carré des déplacements des atomes, M la somme des masses des atomes dans une cellule et g le nombre d'atomes par cellule cette énergie est égale à $\frac{1}{2} \omega_j^2(k) \frac{M}{g} \overline{U^2}$ soit $\overline{U^2} \sim \frac{\hbar g}{M \omega_j^2(k)}$. Ce déplacement devient très important pour les accoustiques où $\omega_j(\vec{k}) \longrightarrow 0$ (de plus ils ont beaucoup d'états excités : $n_j(\vec{k}) \neq 1$). Cependant les accoustiques correspondent à des translations générales du réseau et le déplacement relatif des atomes est faible. Calculons ce déplacement moyen dans le cas le plus défavorable : celui du mode optique de plus

basse fréquence ($\nu' \sim 100 cm^{-1}$). On obtient une amplitude moyenne de vibration de $1/10$ Å, soit pour une distance intératomique de l'ordre de 2,5Å un déplacement relatif de l'ordre de 8 % puisque les déplacements sont de sens opposés dans le cas des modes optiques. Ce déplacement de $1/10$ Å est donc important. Pour connaître l'ordre de grandeur de l'approximation effectuée lorsqu'on néglige les termes du 3ème ordre on calcule le rapport des énergies du 2ème et du 3ème ordre. On a une énergie potentielle d'origine répulsive de la forme :

$$\Phi^R = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ KK'}}' A_{KK'}(\ell,\ell') \exp\left(-\frac{R_{KK'}(\ell,\ell')}{B_{KK'}(\ell,\ell')}\right) \tag{3,3}$$

avec

$$R_{KK'}(\ell,\ell') = \left(\sum_{\alpha} \left(R^0_{\alpha,KK'}(\ell,\ell') + U_{\alpha K}(\ell) - U_{\alpha K'}(\ell')\right)^2\right) \tag{3,4}$$

Où $R^0_{\alpha,KK'}(\ell,\ell')$ est la composante suivant α du vecteur $\vec{R}^0_{KK'}(\ell\ell') = \vec{r}_K(\ell) - \vec{r}_{K'}(\ell')$

$A_{KK'}(\ell,\ell')$ et $B_{KK'}(\ell,\ell')$ sont des constantes dépendant de l'intéraction entre les ions $\begin{pmatrix}\ell \\ K\end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix}\ell' \\ K'\end{pmatrix}$. Le prime sur le signe $\sum$ signifie que le terme $\begin{pmatrix}\ell \\ K\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\ell' \\ K'\end{pmatrix}$ n'est pas inclus dans la somme. Pour le terme attractif, ou coulombien, l'énergie potentielle est de la forme :

$$\Phi^C = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ KK'}}' \frac{e_K e_{K'}}{R_{KK'}(\ell,\ell')} \tag{3,5}$$

En les développant suivant (3,2) on trouve* un rapport d'énergie de l'ordre de 10% entre le 3ème ordre et 2ème ordre pour les termes d'origines répulsives. Ce qui est

* avec $\overline{B_{KK'}(\ell\ell')} = 0{,}345\ 10^{-8}$ cm d'aprés (54).

loin d'être négligeable. Pour les termes attractifs on trouve que le rapport de l'énergie est de l'ordre de $\frac{\sqrt{2}}{2cR}$ où R est la distance des deux ions considérés. La validité de l'approximation dépend de la distance. Dans le cas le plus défavorable $R \sim 2{,}5\text{Å}$, on trouve un rapport de l'ordre de $\frac{3}{100}$. Mais dès que l'on s'éloigne de quelques cellules le rapport tombe vite. Or dans le cas du potentiel coulombien un ion réagit avec tous les autres ions de cristal ; si l'on fait une moyenne, on trouve un rapport de l'ordre de 10^{-8}. L'approximation harmonique dans ce cas est donc très satisfaisante.

Détermination des fréquences de vibrations du réseau cristallin.

L'énergie potentielle du réseau est donc de la forme :

$$\Phi = \Phi^K + \Phi^C = \Phi^0 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha k \beta k' \ell \ell'} \Phi_{\alpha k, \beta k'}(\ell, \ell')\, U_{\alpha k}(\ell)\, U_{\beta k'}(\ell') \qquad (3,6)$$

D'où l'on déduit le lagrangien

$$L = T - \Phi \quad \text{avec} \quad T = \frac{1}{2}\sum_{\alpha k \ell} m_k \dot{U}^2_{\alpha k}(\ell) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha k \ell} \frac{P^2_{\alpha k}(\ell)}{m_k} \qquad (3,7)$$

et l'hamiltonien du système

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\alpha k \ell} \frac{P^2_{\alpha k}(\ell)}{m_k} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\alpha k \beta k' \\ \ell \ell'}} \Phi_{\alpha k, \beta k'}(\ell, \ell')\, U_{\alpha k}(\ell)\, U_{\beta k'}(\ell') + \Phi^0 \qquad (3,8)$$

où m_k est la masse de l'ion k.

En utilisant l'équation du mouvement de Heisenberg:

$$[H, P_{\alpha k}(\ell)] = i\hbar \frac{\partial P_{\alpha k}(\ell)}{\partial t} \qquad (3,9)$$

et les règles de commutation des déplacements et les moments :

$$[U_{\alpha k}(\ell), P_{\beta k'}(\ell')] = i\hbar\, \delta_{\alpha\beta}\, \delta_{kk'}\, \delta_{\ell\ell'} \qquad (3,10)$$

$$\left[U_{\alpha k}(\ell), U_{\beta k'}(\ell')\right] = \left[P_{\alpha k}(\ell), P_{\beta k'}(\ell')\right] = 0 \tag{3,11}$$

On obtient les équations du mouvement :

$$\dot{P}_{\alpha k}(\ell) = -\sum_{\beta k' \ell'} \Phi_{\alpha k, \beta k'}(\ell, \ell')\, U_{\beta k'}(\ell') \tag{3,12}$$

avec

$$P_{\alpha k}(\ell) = m_k \dot{U}_{\alpha k}(\ell) \tag{3,13}$$

soit en portant (3,13) dans (3,12) :

$$m_k \ddot{U}_{\alpha k}(\ell) + \sum_{\beta k' \ell'} \Phi_{\alpha k, \beta k'}(\ell, \ell')\, U_{\beta k'}(\ell') = 0 \tag{3,14}$$

Nous obtenons un système d'équations différentielles homogènes du 2ème ordre. On peut écrire (3,14) sous une forme matricielle plus condensée et plus commode. On introduit les quantités M et Φ d'éléments:

$$M_{\alpha k, \beta k'}(\ell, \ell') = M_{\alpha k \ell, \beta k' \ell'} = \delta_{\alpha\beta}\, \delta_{kk'}\, \delta_{\ell\ell'}\, m_k \tag{3,15}$$

$$\left(\Phi\right)_{\alpha k, \beta k'}(\ell, \ell') = \left(\Phi\right)_{\alpha k \ell, \beta k' \ell'} = \Phi_{\alpha k, \beta k'}(\ell, \ell') \tag{3,16}$$

et le vecteur déplacement

$$\vec{U} = \sum_{\alpha k \ell} U_{\alpha k}(\ell)\, \vec{e}_{\alpha k}(\ell) \tag{3,17}$$

Les éléments de M et Φ se comportent dans les changements de bases comme des tenseurs deux fois covariants puisque l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont des invariants. L'équation (3,14) s'écrit, en utilisant les règles du produit matriciel:

$$M \ddot{\vec{U}} + \Phi \vec{U} = \vec{0} \tag{3,18}$$

Le système est de dimension 3gN où g est le nombre d'atomes par maille et N le nombre de mailles. Pour résoudre cette équation il suffit de multiplier à gauche par M^{-1} et de chercher une solution de la forme $\vec{U} = \vec{U}_0 \exp[i\omega t]$.
On obtient :

$$\left(M^{-1}\underline{\Phi} - \omega^2 I\right)\vec{U}_0 = \vec{0} \qquad (3,19)$$

Les fréquences cherchées sont les racines carrées des valeurs propres de la matrice $M^{-1}\underline{\Phi}$. Celle-ci étant de dimension 3Ng le calcul direct est impossible. Pour simplifier on fait intervenir la triple périodicité du cristal. Cependant celle-ci n'est valable que s'il est infini : ce qui n'est pas le cas. Or les informations qui caractérisent le cristal et les intéractions avec des excitations extérieures (photons, neutrons etc..) sont contenues dans une cellule d'une part, et le fait de juxtaposer les cellules crée un phénomène de cohérence entre le cristal et ces excitations extérieures. Plus le nombre des cellules sera grand plus le domaine de la "résonnance" sera étroit. (phénomène identique au fait que la résolution est plus grande pour des réseaux plus larges). Or ce "bloc" caractéristique est grand par rapport à une cellule mais généralement petit par rapport aux cristaux étudiés. Aussi peut-on considérer que le cristal fini est constitué de blocs équivalents de $N_1 \times N_2 \times N_3$ = Ncellules, ce qui permet d'étudier chaque bloc en tenant compte de l'invariance des $\underline{\Phi}_{\alpha K,\beta K}(l\,l')$ sous une translation quelconque du réseau, c'est-à-dire que pour deux ions donnés l'intéraction ne dépend que de l-l'.

Seuls les $\Phi_{\alpha K, \beta K'}(\ell\ell')$ concernant les ions de la surface n'auront pas cette propriété et seront changés soit $1/N_t$ du nombre total des coefficients d'intéraction. D'après le théorème de Lederman les fréquences seront modifiées d'une valeur relative de $\frac{1}{N_t}$ seulement. Ce qui justifie nos hypothèses. De plus cette conception de blocs donne l'idée de chercher des solutions sous forme d'ondes progressives seulement. Cela est obtenu en imposant les conditions cycliques (14)

$$\vec{U}(\ell) = \vec{U}(\ell + N) \qquad (3,20)$$

ceci implique de nouvelles règles de commutations :

$$\left[U_{\alpha K}(\ell), P_{\beta K'}(\ell')\right] = \delta_{\alpha\beta}\,\delta_{KK'}\,\Delta(\ell - \ell') \qquad (3,21)$$

avec

$$\Delta(\ell - \ell') = \begin{cases} 1 \text{ si } \vec{r}(\ell) = \vec{r}(\ell') + \vec{r}(N) \\ 0 \text{ dans les autres cas.} \end{cases} \qquad (3,22)$$

Les autres règles étant les mêmes. Les relations d'orthogonalité pour la base cartésienne deviennent :

$$\vec{e}_{\alpha K}(\ell) \cdot \vec{e}_{\beta K'}(\ell') = \delta_{\alpha\beta}\,\delta_{KK'}\,\Delta(\ell - \ell') \qquad (3,23)$$

La périodicité du réseau et l'étendue du cristal suggère de rechercher des solutions en ondes planes pour $U_{\alpha K}(\ell)$. Ceci est alors équivalent à un changement de base. (Pour le détail des calculs on se reportera à l'appendice I).

On obtient : $U_{\alpha K}(\vec{k}) = \sum_{\alpha K \ell} \sqrt{\frac{m_K}{N}}\,\delta_{KK'}\,\delta_{\alpha\beta}\, e^{-2\pi i\, \vec{k}\cdot\left[\vec{r}(\ell') + \vec{r}_{K'}\right]}\, U_{\beta K'}(\ell')$

où $\vec{k} = k_1 \vec{A}_1 + k_2 \vec{A}_2 + k_3 \vec{A}_3$ (3,24)

avec $\vec{A}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$ si $\vec{a}_1 = \vec{a}$; $\vec{a}_2 = \vec{b}$; $\vec{a}_3 = \vec{c}$. Remarque : parfois, lorsque $\vec{k}$ apparaîtra comme un indice on l'écrira sans flèche : k. Pour indiquer que l'on repère $\vec{U}$ dans une nouvelle base on l'appellera $\vec{U}'$. Pour les autres quantités de l'équation (3,18) on obtient:

<u>matrice de masses M</u> :

$$M_{\alpha K,\beta K'}(\vec{k},\vec{k}') = \delta_{\alpha\beta}\,\delta_{KK'}\,\Delta(\vec{k}+\vec{k}') \qquad (3,25)$$

matrice des potentiels

$$D_{\alpha K,\beta K'}(\vec{k},\vec{k}') = \frac{\exp[2\pi i(\vec{k}.\vec{r}_K + \vec{k}'.\vec{r}_{K'})]}{\sqrt{m_K m_{K'}}} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha K,\beta K'}(\ell-\ell')\, e^{2\pi i \vec{k}[\vec{r}(\ell)-\vec{r}(\ell')]}\,\Delta(\vec{k}+\vec{k}') \qquad (3,26)$$

$$\Delta(\vec{k}+\vec{k}') = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad \vec{k}+\vec{k}' = \vec{K} \quad \text{avec } \vec{K} = K_1\vec{A}_1 + K_2\vec{A}_2 + K_3\vec{A}_3 \\ 0 & \text{dans les autres cas.} \end{cases} \qquad (3,27)$$

et l'équation du mouvement (3,18) devient:

$$I\ddot{\vec{U}}' + D\vec{U}' = \vec{0} \qquad (3,28)$$

Le système étudié se ramène donc pour chaque valeur de $\vec{k}$ à un système homogène de 3g équations. Les racines carrées des valeurs propres de ce système sont les fréquences cherchées qui sont alors fonction de $\vec{k}$. Pour chaque valeur de $\vec{k}$ on obtient 3g fréquences que l'on appellera $\omega_j(\vec{k})$, avec j variant de 1 à g. Enfin de l'expression (3,26) on remarque que $D_{\alpha K,\beta K'}(\vec{k},\vec{k}')$ est hermitique donc les valeurs propres sont réelles. A chaque quantité $(\vec{k}_j)$ correspond une valeur propre $\omega_j^2(\vec{k})$ et à chaque valeur propre correspond un vecteur propre $\vec{W}_j(\vec{k}, \omega_j(\vec{k}))$ que l'on écrira plus simplement $\vec{W}_j(\vec{k})$. Ce vecteur peut être développé dans la nouvelle base $\vec{\mathcal{E}}_\alpha(\vec{k})$ (appendice I).

$$\vec{W}_j(\vec{k}) = \sum_{\alpha K} W_{j\alpha K}(\vec{k})\,\vec{\mathcal{E}}_{\alpha K}(\vec{k}) \qquad (3,29)$$

Les quantités $W_{j\alpha K}(\vec{k})$ déterminent un changement de base identique, pour chaque partie de l'équation (3,28) définie par $\vec{k}=\vec{k}'$, au changement de base précédemt.

Et pour une valeur propre $\omega_j^2(\vec{k})$ on a :

$$\sum_{\beta\kappa'} D_{\alpha\kappa,\beta\kappa'}(\vec{k})\, W_{\beta\kappa',j}(\vec{k}) = \omega_j^2(\vec{k})\, W_{\alpha\kappa,j}(\vec{k}) \qquad (3,30)$$

De même que précédemment, on peut exprimer les déplacements, les matrices des masses et du potentiel par rapport à la nouvelle base que constituent les vecteurs propres.

Les déplacements deviennent les "coordonnées normales"

$$Q_j(\vec{k}) = \sum_{\alpha\kappa\ell'} \sqrt{\frac{m_\kappa}{N}}\; W^*_{j\alpha\kappa}(\vec{k})\, e^{-2\pi i\, \vec{k}.[\vec{r}(\ell)+\vec{r}_\kappa]}\, U_{\alpha\kappa}(\ell) \qquad (3,31)$$

La matrice des masses reste égale à la matrice unité I, le changement de base ayant été choisi unitaire.

La matrice des potentiels devient diagonale $\Omega^2(\vec{k})$ et a pour éléments diagonaux les valeurs propres.

La nouvelle équation du mouvement s'écrit :

$$I\,\ddot{\vec{Q}} + \Omega^2 \vec{Q} = \vec{0} \qquad (3,32)$$

On peut alors déduire la nouvelle forme de l'hamiltonien dans la nouvelle base.

$$H = \frac{1}{2} \sum_{kk'j} \left[P_j(\vec{k}) P_j(\vec{k}') \Delta(\vec{k}+\vec{k}') + \omega_j^2(\vec{k})\, Q_j(\vec{k})\, Q_j(\vec{k}')\, \Delta(\vec{k}+\vec{k}') \right] \qquad (3,33)$$

On effectue maintenant le changement d'opérateurs

suivant :

$$Q_j(\vec{k}) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_j(\vec{k})}\right)^{\frac{1}{2}} \left[B_j^+(\vec{k}) + B_j(\vec{k})\right]$$

$$P_j(\vec{k}) = \left(\frac{\hbar\,\omega_j(\vec{k})}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left[B_j^+(\vec{k}) - B_j(\vec{k})\right] \qquad (3,34)$$

Si on les porte dans (3,33) l'hamiltonien se met sous la forme :

$$H = \sum_{jk} \left(B_j^+(\vec{k}) B_j(\vec{k}) + \frac{1}{2}\right) \hbar\,\omega_j(\vec{k}) \qquad (3,35)$$

Les opérateurs $B_j^+(\vec{k})$ et $B_j(\vec{k})$ sont appellés les opérateurs de création et d'annihilation. En effet lorsqu'on les fait agir sur une fonction d'état du système ils sont tels que :

$$B_{j_i}^+(\vec{k}_i)\left|\ldots, n_{j_i}(\vec{k}_i), \ldots\right\rangle = \sqrt{n_{j_i}(\vec{k}_i)+1}\,\left|\ldots, n_{j_i}(\vec{k}_i)+1, \ldots\right\rangle$$

$$B_{j_i}(\vec{k}_i)\left|\ldots, n_{j_i}(\vec{k}_i), \ldots\right\rangle = \sqrt{n_{j_i}(\vec{k}_i)}\,\left|\ldots, n_{j_i}(\vec{k}_i)-1, \ldots\right\rangle$$

et l'énergie totale du système se met sous la forme

$$E = \sum_{jk} \left(n_j(\vec{k}) + \frac{1}{2}\right) \hbar\,\omega_j(\vec{k}) \qquad (3,36)$$

Nous voyons donc que si nous connaissons le type de potentiel d'intéraction entre les ions nous pouvons calculer la matrice D et en déduire ses valeurs propres pour des valeurs choisies de $\vec{k}$ et ainsi obtenir toutes les fréquences et modes de vibrations du réseau. Les courbes donnant la variation des fréquences en fonction des vecteurs $\vec{k}$ sont des courbes de dispersion.

Ayant celles-ci, on peut en déduire toutes les propriétés dynamiques du cristal. De plus on remarque que dans la formule (3,36), où $n_\gamma(\vec{k})$ est un nombre entier, l'énergie est la somme de quanta d'énergie $\hbar\omega_\gamma(\vec{k})$. On appelle ces quanta d'énergie des phonons. On peut alors considérer le système comme un gaz de phonons sans intéraction . Rappelons que ceci a été démontré dans le cadre d'un potentiel harmonique. Nous allons voir comment le système évolue lorsqu'on tient compte des termes suivants dans le développement de l'énergie potentielle et que l'on irradie le cristal avec un rayonnement infrarouge.

CHAPITRE IV

Théorie de l'absorption infrarouge des cristaux ioniques, en présence d'anharmonicité.

Si l'on étudie les propriétés d'un cristal seulement sur la base d'un modèle harmonique, on s'aperçoit que celles-ci ne sont pas très en accord avec l'expérience. En effet, si on considère les effets de la variation de la température, on trouve que ce cristal ne se dilate pas, qu'il ne fond pas, que les fréquences de vibrations sont invariantes etc... et à une température donnée, il n'absorbera pas la lumière*. C'est donc que notre modèle est trop simple et qu'il faut considérer les termes suivants dans le développement de l'énergie potentielle. On appellera ce modèle : modèle anharmonique. Ce qui nous intéresse plus particulièrement, ce sont les propriétés de ce cristal lorsqu'on l'éclaire avec un rayonnement infrarouge. Les fréquences de vibrations du réseau étant proche de celles de l'infrarouge il pourra y avoir résonance : le déplacement des ions n'est donc plus faible ; c'est une raison de plus pour considérer les termes suivants dans le développement de l'énergie potentielle.

L'étude d'un modèle anharmonique a fait l'objet de nombreux travaux (13) (15) (16).....(23) basés sur des méthodes différentes. Afin de préciser sur quelles bases nous interpréterons les faits expérimentaux nous rappelons ces calculs, du moins ceux qui nous paraissent basés sur les méthodes les plus intéressantes.

On considère l'anharmonicité comme une perturbation. Le cristal soumis à un rayonnement sera donc doublement perturbé: par sa propre anharmonicité et par le rayonnement.

*Le spectre d'absorption présentera des pics (~ fonctions δ) si on introduit...

1) Introduction des termes anharmoniques du 3ème ordre dans le développement de l'énergie potentielle.

L'énergie potentielle s'écrit en développant jusqu'au 3ème ordre.

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\sum \Phi_{\alpha K, \beta K'}(\ell, \ell')\, U_{\alpha K}(\ell)\, U_{\beta K'}(\ell') +$$

$$\frac{1}{6}\sum \Phi_{\alpha K, \beta K', \gamma K''}(\ell, \ell', \ell'')\, U_{\alpha K}(\ell)\, U_{\beta K'}(\ell')\, U_{\gamma K''}(\ell'') + \dots \qquad (4,1)$$

En appliquant la transformation (3,31) on obtient :

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\sum_{j \vec{k} \vec{k}'} \omega_j^0(\vec{k})^2\, Q_j(\vec{k})\, Q_j(\vec{k}')\, \Delta(\vec{k}+\vec{k}') + \frac{1}{6}\sum_{\substack{j_1 j_2 j_3 \\ \vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3}} \Phi_{j_1 j_2 j_3}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3)$$

$$Q_{j_1}(\vec{k}_1)\, Q_{j_2}(\vec{k}_2)\, Q_{j_3}(\vec{k}_3)\, \Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3)$$

avec $\Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3) = \begin{cases} 1 \text{ si } \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 = \vec{K} \text{ vecteur du réseau réciproque} \\ 0 \text{ dans les autres cas.} \end{cases}$

On peut alors écrire :

$$\Phi = \Phi^0 + \Phi^{AN}$$

Où Φ^0 est la partie harmonique et Φ^{AN} jouera le rôle d'une perturbation. La transformation (3,34) donne l'idée d'introduire les opérateurs $A_j(\vec{k})$ tels que:

$$Q_j(\vec{k}) = \left(\frac{\hbar}{2\,\omega_j(\vec{k})}\right)^{\frac{1}{2}} A_j(\vec{k})$$

...un amortissement petit et non nul.

alors

$$A_\gamma(\vec{k}) = B^+_\gamma(-\vec{k}) + B_\gamma(\vec{k}) \qquad (4,1 \text{ bis})$$

et Φ^{AN} s'ecrit:

$$\sum_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3 \vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3} V^-_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)\,\Delta(\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3)\,A_{\gamma_1}(\vec{k}_1)\,A_{\gamma_2}(\vec{k}_2)\,A_{\gamma_3}(\vec{k}_3)$$

avec (4,2)

$$V^-_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3) = \frac{1}{12\sqrt{2}}\,\frac{\hbar^{\frac{3}{2}}}{\left(\omega_{\gamma_1}(\vec{k}_1)\,\omega_{\gamma_2}(\vec{k}_2)\,\omega_{\gamma_3}(\vec{k}_3)\right)^{\frac{1}{2}}}\,\Phi_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)$$

Le calcul des propriétés physiques du cristal anharmonique peut être effectué par la méthode classique des perturbations(18). Cependant il est préférable d'utiliser les méthodes introduites par la théorie quantique des champs. Les deux procédés peuvent conduire aux mêmes résultats mais l'utilisation de la deuxième méthode est beaucoup plus aisée, lorsqu'on en a acquis la technique. Aussi préférerons-nous exposer celle-ci. Cette deuxième méthode revient à l'utilisation de fonctions de Green. Certains auteurs utilisent les fonctions de Green causales (19) (20) , d'autres utilisent les fonctions de Green thermodynamiques (21) (22)(24). Il ne peut être question de développer ces théories ici;nous ne donnerons qu'un résumé et ce qui est nécessaire à la compréhension des résultats. Nous utiliserons les fonctions de Green thermodynamiques et nous nous baserons sur les résultats de COWLEY (22).

<u>Principe</u>

On exprime les grandeurs physiques que l'on

veut calculer à une température donnée en fonction de termes de la forme :

$$G\left(O_1(t), O_2(t')\right) = \frac{\langle e^{-\beta H} P[\tilde{O}_1(t), \tilde{O}_2(t')] \rangle}{\langle e^{-\beta H} \rangle} \qquad (4,3)$$

où $\tilde{O}_1(t)$ et $\tilde{O}_2(t')$ sont des opérateurs qui interviennent dans le calcul, H est l'hamiltonien réel du système égal à $H^0 + H^{AN}$.

β est égal = $\frac{1}{kT}$ où k est la constante de Boltzman, et T la température. P est un opérateur qui indique que les produits sont dans un ordrechronologique. En général on prend $t' = 0$.

$\langle A \rangle$ est la trace de A sur les fonctions d'état réelles du système et $\langle e^{-\beta H} \rangle$ est donc la fonction de partition de ce système.

$\tilde{O}_1$ (t) et $\tilde{O}_2$ (t') sont exprimés dans la représentation de Heisenberg. L'expression précédente est appelée la fonction de Green thermodynamique des opérateurs O_1 et O_2. Pour calculer cette expression on change de représentation. On passe à la représentation d'intéraction. Dans cette représentation les opérateurs ont la même valeur que dans la représentation de Heisenberg pour le système non perturbé c'est à dire qu'ils sont identiques à ceux du cristal harmonique. Le changement d'une représentation à l'autre fait apparaître une quantité $S(\beta\hbar, 0)$ que l'on appelle matrice de diffusion et qui caractérise l'évolution du système perturbé. On exprime aussi les différentes quantités non pas en fonctions de t mais de $\tau = it$ (21)(22)(24).

Par exemple si $\tilde{O}_1(t) = \tilde{A}_j(\vec{k},t)$ et $\tilde{O}_2(0) = \tilde{A}_{j'}(\vec{k}';0)$, la fonction de Green obtenue dans le cas harmonique est égale à ($\vec{k}=\vec{k}'$ dans ce cas):

$$G^{\circ}(A_j(\vec{k},t), A_{j'}(\vec{k}',0)) = \delta_{jj'}\left(n_j(\vec{k})\, e^{|\tau|\omega_j^{\circ}(\vec{k})} + (n_j(\vec{k})+1)\, e^{-|\tau|\omega_j^{\circ}(\vec{k})}\right) \qquad (4,4)$$

où $n_j(\vec{k}) = \dfrac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j^{\circ}(\vec{k})}{k'T}} - 1}$ (4,5) est le nombre d'occupation du mode $(j,\vec{k})$.

On montre que $G^{\circ}(A_j(\vec{k},t), A_{j'}(\vec{k}',0))$ que l'on écrira $G^{\circ}_{jj'}(\vec{k},\tau)$ plus simplement, en tenant compte que $\tau = it$ est tel que :

$$G^{\circ}_{jj'}(\vec{k},\tau+\beta\hbar) = G^{\circ}_{jj'}(\vec{k},\tau)$$

c'est à dire que cette fonction est périodique sur $\beta\hbar$. On peut alors calculer sa transformée de Fourrier :

$$G^{\circ}_{jj'}(\vec{k},\tau) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} G^{\circ}_{jj'}(\vec{k},i\omega_n)\, e^{i\omega_n\tau} \qquad (4,6)$$

avec $\omega_n = \dfrac{2\pi n}{\beta\hbar}$. Dans ce cas on obtient :

$$G^{\circ}_{jj'}(\vec{k},i\omega_n) = \frac{2\,\omega_j^{\circ}(\vec{k})\,\delta_{jj'}}{\beta\hbar\left(\omega_j^{\circ 2}(\vec{k}) + \omega_n^2\right)} \qquad (4,7)$$

Fonctions qui sont très simples.

Toute la méthode consiste à calculer les expressions (4,3) en fonction des quantités connues (4,7). Pour cela on montre que (4,3) s'écrit :

$$G(O_1,O_2) = \frac{1}{\langle e^{-\beta H}\rangle} \left\langle e^{-\beta H^{\circ}} P\left[\tilde{O}_1(\tau)\,\tilde{O}_2(0)\, S(\beta\hbar,0)\right]\right\rangle$$

avec

$$S(\beta\hbar,0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{1}{\hbar}\right)^n \iiint_0^{\beta\hbar} P\left[\tilde{H}^{AN}(\tau_1)\tilde{H}^{AN}(\tau_2)\ldots\tilde{H}^{AN}(\tau_n)\right] d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_n \qquad (4,9)$$

et si l'on porte (4,9) dans (4,8) on obtient pour la fonction du cristal perturbé :

$$G(O_1,O_2) = G^0(O_1,O_2) + \frac{1}{\langle e^{-\beta H}\rangle} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{1}{\hbar}\right)^n \iiint_0^{\beta\hbar} \langle e^{-\beta H^0} P[\tilde{O}_1(\tau)\tilde{O}_2(0)H^{AN}(\tau_1)\ldots H^{AN}(\tau_n)]\rangle d^n\tau \qquad (4,10)$$

$G^0(O_1,O_2)$ est la fonction de Green non perturbée. De plus les opérateurs et les états sur lesquels on calcule le 2ème membre de (4,10) sont aussi des quantités non perturbées.

Les grandeurs physiques qui nous intéressent sont des fonctions de vibrations du réseau(constante diélectrique, chaleur spécifique, facteur de diffusion) c'est à dire que les opérateurs O_1 et O_2 qui interviennent pourront s'exprimer en fonction des $A_j(\vec{k})$. De même H^{AN} est une fonction des $A_j(\vec{k})$ d'après (4,2). C'est à dire que l'on obtient dans (4,10) des termes de la forme :

$$\iiint_0^{\beta\hbar} \langle e^{-\beta H^0} P\left[\tilde{A}_j(\vec{k}\tau)\tilde{A}_{j'}(\vec{k}'0)\tilde{A}_{j_1}(\vec{k}_1\tau_1)\tilde{A}_{j_2}(\vec{k}_2\tau_1)\tilde{A}_{j_3}(\vec{k}_3\tau_1)\ldots\right]\rangle d^n\tau$$

soit en simplifiant l'écriture, des produits d'opérateurs de la forme (sous les signes d'intégration):

$$\langle e^{-\beta H^0} P\left[\tilde{A}_1\tilde{A}_2\tilde{A}_3\tilde{A}_4\ldots\right]\rangle$$

En utilisant le théorème de WICK on montre qu'une telle expression peut s'écrire sous la forme:

$$\begin{aligned}
&\langle e^{-\beta H_0} P[\tilde{A}_1 \tilde{A}_2]\rangle\langle e^{-\beta H_0} P[\tilde{A}_3 \tilde{A}_4]\rangle + \\
&\langle e^{-\beta H_0} P[\tilde{A}_1 \tilde{A}_3]\rangle\langle e^{-\beta H_0} P[\tilde{A}_2 \tilde{A}_4]\rangle + \\
&\langle e^{-\beta H_0} P[\tilde{A}_1 \tilde{A}_4]\rangle\langle e^{-\beta H_0} P[\tilde{A}_2 \tilde{A}_3]\rangle + \cdots
\end{aligned} \tag{4,11}$$

où l'on effectue toutes les combinaisons possibles différentes des termes A_i deux à deux. Pour chaque expression entre crochets n'est autre qu'une fonction de Green à 1 phonon, non perturbée, de deux opérateurs A_i A_j.

On préfère en général utiliser (4,7). Aussi prend-on la transformée de Fourier de (4,10) et de chaque terme de (4,11).

Pour calculer toutes les expressions (4,11) (ou leurs transformées de Fourier) on utilise des diagrammes appelés diagrammes de FEYMANN afin de pouvoir déterminer facilement le nombre et le type de combinaisons possibles du type (4,11).

Prenons un exemple. Soit le terme n = 2 dans la série (4,10) (le terme n = 1 fournit une contribution nulle). Il s'écrit: (on prend $A_j(\vec{k}) = 0_1, A_{j'}(\vec{k}) = 0_2$)

$$\frac{1}{2\hbar^2}\iint_0^{\beta\hbar} \langle e^{-\beta H_0} P[\tilde{A}_j(k\tau)\tilde{A}_{j'}(k)0)\, H^{AN}(\tau_1)\, H^{AN}(\tau_2)]\rangle\, d\tau_1\, d\tau_2 \tag{4,12}$$

Si on porte de la valeur de $H^{AN}(\tau)$ dans (4,12) donnée par (4,2) on aura un produit de 8 opérateurs $\tilde{A}_{j_\alpha}(k_\alpha, \tau_\alpha)$. On pourra décomposer ce produit en combinaisons de 4 produits de fonctions de Green $G^0(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \tau)$ d'après (4,11). On utilise alors (4,6) ($\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{k}$). En tenant compte de la forme de (4,2)

on obtient des expressions ayant en facteur des termes du type :

$$V_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)\,V_{\gamma'_1\gamma'_2\gamma'_3}(\vec{k}'_1,\vec{k}'_2,\vec{k}'_3)\,\Delta(\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3)\,\Delta(\vec{k}'_1+\vec{k}'_2+\vec{k}'_3)$$

multipliés par les transformées de Fourier des fonctions de Green et de termes traduisant la conservation de l'energie.

Si à chaque $V_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)$, on associe un vertex à trois branches et à chaque fonction de Green une ligne ———, les combinaisons non nulles tirées de (4,11) seront celles où l'on pourra relier les deux vertices par 4 lignes dont deux "reliées à l'extérieur" Par exemple on aura les diagrammes de la figure 31 (a;b;c;d;e;)

On montre que les quantités calculées à partir des diagrammes b, d et e, disconnectés annulent exactement le terme $\langle e^{-\beta H}\rangle$ du dénominateur de (4,10) . Suivant que l'on calcule avec les fonctions de Green ou leurs transformées de Fourrier on attribue des valeurs différentes aux lignes et vertices. Par exemple, dans le cas où l'on calcule avec les transformées de Fourier, on attribue la valeur $\dfrac{2\,\omega_\gamma^0(k)}{\beta\hbar\,(\omega_\gamma^{0\,2}(k)+\omega_{n_i}^2)}$ à chaque ligne et les ω_{n_i} des lignes qui arrivent à un vertex doivent être tels que:

$$\sum_i \omega_{n_i} = 0$$

En outre cette méthode a un autre avantage ; elle permet parfois d'effectuer une somme sur un nombre infini de termes dans (4,10). En effet les termes successifs de (4,10) amènent à des diagrammes dont l'allure rappelle celles des précèdents. Par exemple pour n = 4 on pourra avoir (4 vertices) un diagramme de la forme donnée par la figure 31f.

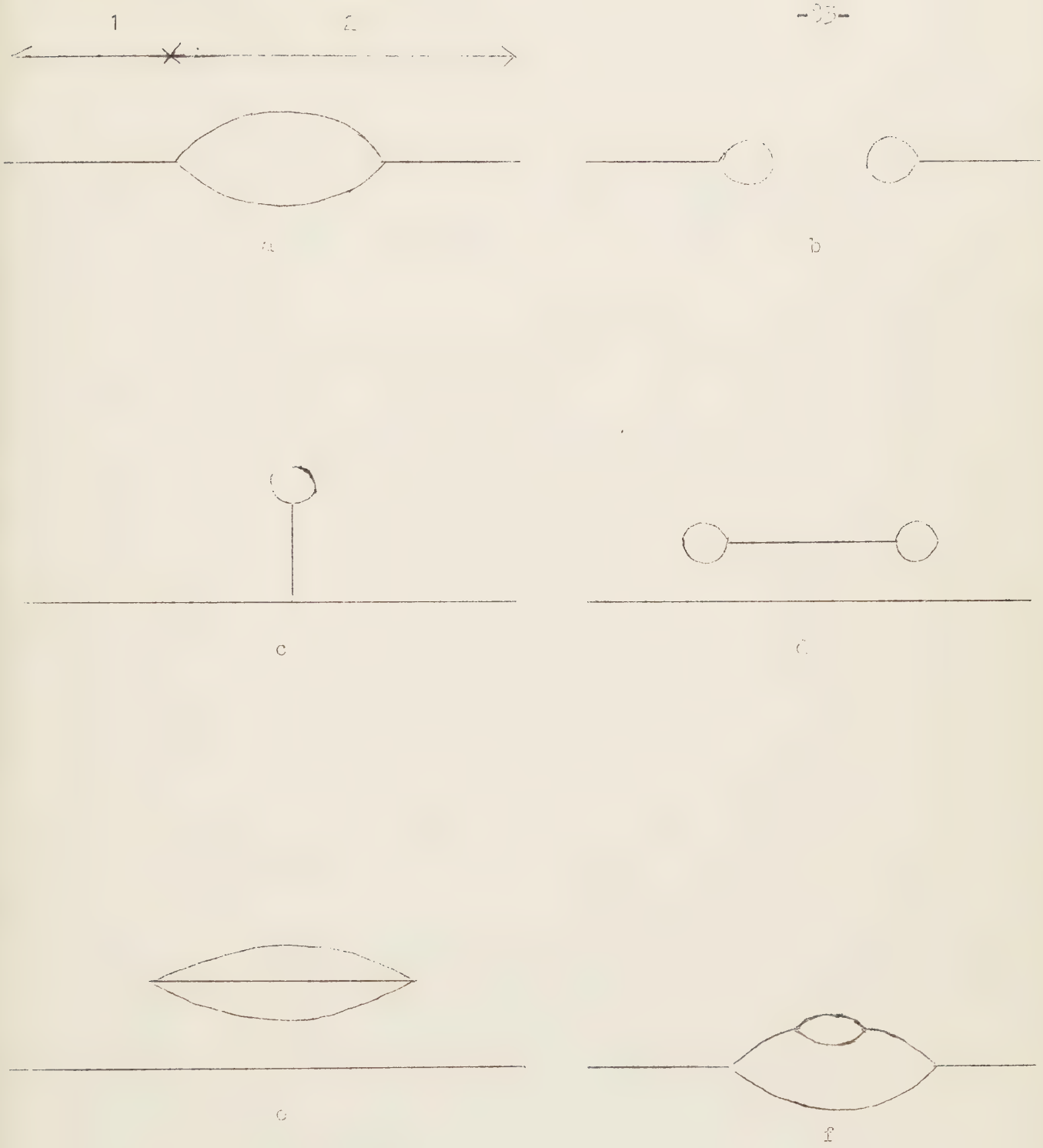


Figure 31 : exemples de diagrammes.

On pourrait obtenir ce diagramme de la figure 31 a . On voit alors que l'on peut à partir par exemple de la seule portion (2) reformer toute la sommation c'est à dire que l'on peut obtenir G.

La première ligne sera toujours une ligne G^0 aussi on peut écrire symboliquement

$$G = G^0 + G^0 \Pi G$$

C'est l'équation de DYSON d'où l'on tire:

$$G = G^0 (I - G^0 \Pi)^{-1} \qquad (4,14).$$

Π est appelé la self-énergie.
Comme COWLEY, on peut poser :

$$\Pi = \beta \hbar \Sigma \qquad (4,15).$$

Le véritable problème maintenant est le calcul de Σ car les diagrammes qui la représentent sont du type de ceux de la figure 31 sans les lignes extérieures, mais où les lignes internes sont des fonctions G perturbées à calculer.
En général on se contente de calculer quelques diagrammes.
L'équation (4,14) s'écrit $(G^{0-1} - \Pi)G = I$ et en tenant compte de (4,7) et (4,15) on obtient pour l'équation donnant la fonction de Green cherchée:

$$\sum_{j''} \left[(\omega_j^{0\,2}(\vec{k}) - \omega_n^2)\delta_{jj''} + 2\,\omega_j^0(\vec{k}) \Sigma_{jj''}(\vec{k}, i\omega_n) \right] G_{j''j}(\vec{k}, i\omega_n) = \frac{2\omega_j^0(\vec{k})\delta_{jj'}}{\beta\hbar}$$

$G_{jj''}(\vec{k}, i\omega_n)$ est le coefficient de $e^{i\omega_n \tau}$ du développement en série de Fourier de $G_{j''}(\vec{k}, \tau)$ fonction de Green perturbée à un phonon. Si l'on ne calcule la perturbation que jusqu'au 2ème ordre pour la self-énergie on ne tiendra compte que des diagrammes a et c de la figure 31 (sous la ligne extérieure) et on obtiendra :

$$\Sigma_{jj''}(\vec{k}, i\omega_n) = -\frac{36}{\hbar^2} \sum_{\substack{k_1 j_1 \\ k_2 j_2}} V_{j j_1 j''}(\vec{k}, \vec{k}_1, \vec{k}) V_{j_1 j_2 j_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, -\vec{k}_2) \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k})$$

$$\Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_2) \frac{1}{\omega_{j_1}(k_1)} (2 n_{j_2}(\vec{k}_2) + 1) - \frac{18}{\hbar^2} \sum_{j_1 j_2 k_1 k_2} V_{j j_1 j_2}(\vec{k}, -\vec{k}_1, -\vec{k}_2)$$

$$V(\vec{k}, \vec{k}_1, \vec{k}_2) \Delta(\vec{k} - \vec{k}_1 - \vec{k}_2) \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2) \, g(1, 2, i\omega_n) \quad (4,17)$$

avec

$$g(1,2,i\omega_n) = \sum_{\pm} \frac{2(\omega_{j_1}(\vec{k}_1) \pm \omega_{j_2}(k_2))\left((n_{j_1}(\vec{k}_1) + \frac{1}{2}) \pm (n_{j_2}(\vec{k}_2) + \frac{1}{2})\right)}{(\omega_{j_1}(\vec{k}_1) \pm \omega_{j_2}(\vec{k}_2))^2 + \omega_n^2} \quad (4,18)$$

En portant (4,17) dans (4,16) on peut calculer $G_{jj''}(\vec{k}, i\omega_n)$. Avant d'appliquer les résultats de ces calculs, rappelons brièvement les différentes théories concernant l'intéraction du rayonnement et du réseau cristallin.

IIº) Intéraction du rayonnement et du réseau cristallin

Il existe différentes manières d'envisager le problème. Le plus simple est d'utiliser les résultats du chapitre III et de rechercher quelle est la réponse du réseau lorsque les ions sont soumis à une force $F_{\alpha K}(\ell)$ de la forme

:

$e_K E_\alpha e^{i\Omega t}$. On peut utiliser pour cela les fonctions de Green usuelles et l'on obtient comme expression de la susceptibilité électrique

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \frac{1}{v}\sum_{\gamma}\left[\frac{1}{\omega_\gamma^2(\vec{0})-\Omega^2}\left(\sum_K \frac{e_K W_{\gamma\alpha K}(\vec{0})}{\sqrt{m_K}}\right)\left(\sum_{K'} \frac{e_{K'} W^*_{\gamma\beta K'}(\vec{0})}{\sqrt{m_{K'}}}\right)\right] \tag{4,20}$$

E_α est la composante suivant l'axe α du champ électrique, e_K est la charge de l'ion K, $\omega_\gamma(0)$, m_K, $W_{\gamma\alpha K}(\vec{0})$ sont définis par les équations du chapitre III.

Une deuxième méthode plus générale consiste à partir directement de l'expression de l'hamiltonien d'une charge dans un champ électromagnétique qui est de la forme $H_i = (\vec{P}_i - \frac{e_i}{c}\vec{A}_i)^2 - e_i\varphi_i$ où A_i et φ_i sont les potentiels vecteurs et scalaires du champ électromagnétique. On peut choisir une jauge telle que $\varphi_i = 0$ et on développe $\vec{P}_i$ et $\vec{A}_i$ en fonction d'opérateurs créations et annihilations de phonons et photons. Par exemple

$$\vec{A}_i = K\sum_n \vec{U}_n\left[a_n e^{-i(\omega_n t + \vec{k}_n\vec{r}_i)} + a_n^* e^{i(\omega_n t + \vec{k}_n\cdot\vec{r}_i)}\right]$$

où $\vec{r}_i = \vec{r}_K(l, t)$

En développant le carré dans l'hamiltonien et en y portant l'expression précédente on obtient des termes de la forme $\vec{P}_i \cdot \vec{A}_i$ qui sont constitués de produit d'opérateurs créations et annihilations de phonons et photons. Le 1er ordre donne l'infrarouge (1 phonon, 1 photon) le 2ème ordre la diffusion Raman ou Brillouin etc... voir (25).

Cependant comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, il est intéressant d'appliquer la méthode utilisant

les fonctions de Green.

Nous ne démontrerons* pas comment on exprime $\chi_{\alpha\beta}(\Omega)$ à l'aide des fonctions de Green. Rappelons seulement que si $\vec{M}$ est le moment électrique du cristal et $\vec{E}e^{j\Omega t+\varepsilon t}$ le champ électrique, l'hamiltonien devient

$$H = H_1 - \vec{E}.\vec{M}e^{j\Omega t+\varepsilon t}$$

où $\varepsilon > 0$ et tend vers zero.

On peut alors en déduire (22) (26) que:

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \beta\, G(M_\beta M_\alpha, \Omega + i\varepsilon) \qquad (4,21)$$

Ici M_α et M_β jouent le rôle des opérateurs O_1 et O_2 et $\Omega + i\varepsilon$ celui de $i\omega_n$. Si l'on veut la susceptibilité diélectrique pour le cristal anharmonique il suffit de calculer les fonctions de Green perturbées des opérateurs M_α et M_β (ou plutôt leur composante spectrale suivant $\Omega + i\varepsilon$). On suppose que $\vec{k}_0$, le vecteur d'onde du champ est nul. Il est en effet très petit devant la largeur de la 1er zone Brillouin. $\vec{M}$ est une fonction des déplacements des ions, on peut donc le développer suivant les $U_{\alpha\kappa}(\ell)$, ou les $Q_j(\vec{k})$ ou encore suivant les $A_j(\vec{k})$. On obtient:

$$M_\alpha(\vec{0}) = \sum_j M_{\alpha j}(\vec{0})\, A_j(\vec{0}) + \sum_{\substack{kk' \\ jj'}} M_{\alpha jj'}(\vec{k},\vec{k}')\, \Delta(\vec{k}+\vec{k}')\, A_j(\vec{k})\, A_{j'}(\vec{k}') + \dots \qquad (4,22).$$

Appliquons les formules ainsi obtenues.

* on donne dans l'appendice VI le principe du calcul .

1º) Cristal harmonique - Moment linéaire avec le Aj $(\vec{k})$.

La formule (4,21) est calculable directement puisque $G(M_\beta\ M_\alpha, \Omega + i\varepsilon)$ devient égal à $G^0(M_\beta\ M_\alpha, \Omega + i\varepsilon)$. En tenant compte de (4,7) on obtient avec $i\,\omega_n = \Omega + i\varepsilon$:

$$\chi^1_{\alpha\beta}(\Omega) = \sum_{\gamma} \frac{2\,\omega^0_\gamma(\vec{k})\, M_{\gamma\alpha}(\vec{0})\, M_{\gamma\beta}(\vec{0})}{\hbar\left(\omega^2_\gamma(\vec{0}) - (\Omega + i\varepsilon)^2\right)}$$

Si l'on pose $M_{\gamma\alpha}(\vec{0}) = \sqrt{\frac{\hbar}{v}} \sum_{\kappa} m_\kappa^{-1} e_\kappa\, w_{\gamma\alpha\kappa}(\vec{0})$ on obtient bien l'expression (4,20) obtenue classiquement. Le terme $\hbar^{-1}$ apparaît du fait que l'on a développé $\vec{M}$ suivant les Aj $(\vec{k})$ et non les $Q_\gamma(\vec{k})$. Dans un cristal purement harmonique il ne pourrait y avoir d'absorption infrarouge : $\varepsilon \to 0$ et la partie imaginaire de la constante diélectrique est nulle. Habituellement on suppose formellement que ε est différent de zéro.

2º) Cristal harmonique - Moment non linéaire.

On tient compte maintenant du 2ème terme dans le développement de $\vec{M}$, (4,22). On obtient :

$$\chi^2_{\alpha\beta}(\Omega) = \frac{2}{\hbar} \sum_{k_1, \gamma_1, \gamma_2} M_{\alpha\gamma_1\gamma_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)\, M_{\beta\gamma_1\gamma_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)\, \Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)\, g(1,2, \Omega + i\varepsilon) \qquad (4,23)$$

Où $g(1,2, \Omega + i\varepsilon)$ est donné par (4,18).

$$g(1,2, \Omega + i\varepsilon) = \sum_{\pm} \frac{2\left(\omega_{\gamma_1}(\vec{k}_1) \pm \omega_{\gamma_2}(\vec{k}_1)\right)\left(\left(n_{\gamma_1}(\vec{k}_1) + \frac{1}{2}\right) \pm \left(n_{\gamma_2}(\vec{k}_1) + \frac{1}{2}\right)\right)}{\left(\omega_{\gamma_1}(\vec{k}_1) \pm \omega_{\gamma_2}(\vec{k}_1)\right)^2 - (\Omega + i\varepsilon)^2} \qquad (4,24)$$

où on utilise le fait que $\vec{k}_2 = -\vec{k}_1$ et $\omega_\gamma(-\vec{k}) = \omega_\gamma(\vec{k})$.
L'expression (4,23) peut être transformée en une intégration en faisant intervenir les densités des modes $\left(\vec{k}_1\right)_\gamma$ $\left(\vec{k}_1\right)_{\gamma'}$. On voit, alors qu'il se produit des maxima d'absorptions centrés sur les fréquences $\omega_{\gamma_1}(\vec{k}_1) \pm \omega_{\gamma_2}(\vec{k}_1)$ pour les combinaisons de modes dont la densité et la "force" de couplage $\left|\vec{M}_{\gamma_1\gamma_2}(\vec{k}_1, -\vec{k}_1)\right|^2$ sont les plus élevées.

3º) Cristal avec anharmonicité. Moment linéaire

La fonction de Green qui apparaît dans (4,21) est maintenant une fonction de Green perturbée . On remplace M_α et M_β par leur valeur, d'après (4,22), en s'arrêtant au 1er ordre. On obtient une fonction de Green à 1 phonon que nous pouvons calculer à l'aide de (4,16) et (4,17). On obtient :

$$\chi^{AN}_{\alpha\beta}(\Omega) = \beta \sum_{jj'} M_{\beta j}(\vec{0}) M_{\alpha j'}(\vec{0}) G(A_j(\vec{0}) A_{j'}(\vec{0}), \Omega + i\varepsilon)$$
$$= \beta \sum_{jj'} M_{\beta j}(\vec{0}) M_{\alpha j'}(\vec{0}) G_{jj'}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon)$$

L'équation (4,16) est de la forme

$$\sum_{j''} A_{jj''} G_{j''j'}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon) = \frac{2\omega_j^0(\vec{0})}{\beta\hbar} \delta_{jj'} \qquad (4,25)$$

Il faut donc calculer tous les Ajj" pour pouvoir calculer les $G_{j''j'}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon)$.

Cependant dans les cas simples on étudie les cristaux en lumière polarisée suivant une direction de grande symétrie où 1 seul ou très peu d'oscillateurs sont actifs en infrarouge (j et j' correspondent seulement d'après (4,22) à des oscillateurs actifs en infrarouge). S'il n'y a qu'un seul oscillateur la solution est très simple puisque l'expression (4,25) devient diagonale. En posant (d'aprés (4,17)

$$\sum_{jj}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon) = \Delta_{jj}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon) - i\Gamma_{jj}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon) =$$
$$- \frac{3}{\hbar^2} \sum_{k_2 j_2} V_{jjj}(\vec{0}, \vec{0}, \vec{0}) V_{jj_2 j_2}(\vec{0}, \vec{k}_2, -\vec{k}_2) \frac{1}{\omega_j^0(\vec{0})} (2n_{j_2}(\vec{k}_2) + 1)$$
$$- \frac{18}{\hbar^2} \sum_{k_1 j_1 j_2} V_{jj_1 j_2}(0, -\vec{k}_1, \vec{k}_1) V_{jj_1 j_2}(0, \vec{k}_1, -\vec{k}_1)\, g(1, 2, \Omega + i\varepsilon) \qquad (4,26)$$

avec la valeur pour g $(1,2,\Omega+i\varepsilon)$ donnée en (4,24).
On obtient donc dans ce cas pour la susceptibilité diélectrique :

$$\chi^{AN}_{\alpha\beta}(\Omega) = \frac{1}{\hbar}\,\frac{2\omega_\gamma^0(\vec{0})\,M_{\gamma\alpha}(\vec{0})\,M_{\gamma\beta}(\vec{0})}{\omega_\gamma^{0\,2}(\vec{0}) - \Omega^2 + 2\omega_\gamma^0(\vec{0})\left[\Delta_{\gamma\gamma}(\Omega) - i\,\Gamma_{\gamma\gamma}(\Omega)\right]} \qquad (4,27)$$

Cette formule obtenue soit parce qu'il existe un seul oscillateur actif dans le cristal soit parce qu'on l'étudie suivant une direction de symétrie (alors $\alpha = \beta$) est encore une formule de dispersion de forme classique mais avec un amortissement dépendant de la fréquence. De plus on voit que pour un Ω donné tout se passe comme si la fréquence de résonnance n'était pas $\omega_\gamma^0(\vec{0})$ mais

$$\Omega_\gamma^0 = \left[\omega_\gamma^{2\,0}(0) + 2\,\omega_\gamma^0(0)\,\Delta_{\gamma\gamma}(0,\Omega+i\varepsilon)\right]^{\frac{1}{2}}$$

S'il existe plusieurs oscillateurs disporsifs il faut alors tenir compte des autres termes non diagonaux de (4,25). On peut appliquer une méthode de perturbation et il faut alors ajouter à l'expression de χ des termes de couplage de la forme :

$$\frac{1}{\hbar}\sum M_{\alpha\gamma}(0)\,M_{\beta\gamma'}(0)\,G_{\gamma\gamma}(0,\Omega+i\varepsilon)\,G_{\gamma'\gamma'}(0,\Omega+i\varepsilon)\,\Sigma_{\gamma\gamma'}(0,\Omega+i\varepsilon)$$

où les fonctions de Green ont la même forme que pour (4,27). $\Sigma_{\gamma\gamma'}(0,\Omega+i\varepsilon)$ est alors donnée par (4,17). On se rend compte que dans ces cas la forme de la susceptibilité est très compliquée. Cependant, si les règles de sélections sont telles qu'il n'y ait pas

d'intéraction entre j et j', ou si les fréquences $\omega^{o}_{\gamma}(\vec{o})$ et $\omega^{o}_{\gamma'}(\vec{o})$ sont assez éloignées pour que l'on puisse supposer chaque partie indépendante, on peut en première approximation écrire tout simplement la susceptibilité comme étant la somme des contributions de chaque mode alors :

$$\chi^{AN}_{\alpha\beta}(\Omega) = \frac{1}{\hbar}\sum_{\gamma} \frac{2\,\omega^{o}_{\gamma}(o)\, M_{\alpha\gamma}(\vec{o})\, M_{\beta\gamma}(\vec{o})}{\omega^{o\,2}_{\gamma}(\vec{o}) - \Omega^{2} + 2\,\omega^{o}_{\gamma}(\vec{o})\sum_{\gamma\gamma}(\vec{o},\Omega+i\varepsilon)} \qquad (4,28)$$

On trouve bien (4,22) si $\sum$ tend vers 0

Cette formule rappelle la forme classique de KETTELER-HELMOHTZ.

4º) Cristal avec anharmonicité. Moment non linéaire.

Si nous tenons compte maintenant de termes non linéaires dans le développement du moment électrique on obtiendra toutes les combinaisons possibles entre les différents ordres de développement par l'intermédiaire du produit $M_{\alpha}\, M_{\beta}$. Par exemple on aura une contribution dans la susceptibilité par des termes de la forme

$$M_{\alpha\gamma}(\vec{o})\; M_{\beta\gamma_1\gamma_2}(\vec{k},-\vec{k})\; V_{\gamma\gamma_1\gamma_2}(\vec{o},\vec{k},-\vec{k}) \qquad (4,29)$$

qui apportent une contribution de la même forme que (4,28) mais avec un numérateur différent.

Une expression plus complète, incluant des termes du 4ème ordre dans le développement du moment et du potentiel, est donnée dans l'appendice II.

Discussion des résultats.

Ces résultats, moins complets, ont déjà été obtenus par d'autres auteurs à l'aide comme nous l'avons dit, de la théorie classique des perturbations (18). SZIGETI se basant sur les équations (4,23) et (4,28) montrait que dans

le cas d'un cristal covalent les processus dus à un moment non linéaire sont les plus importants puisque $M_{\alpha\gamma}(\vec{0}) = 0$ et donc que la contribution (4,28) due à l'anharmonicité est nulle. Dans le cas des cristaux ioniques, $M_{\alpha\gamma}(\vec{0})$ est différent de zéro, aussi le terme (4,28), (A,2,4) pour l'appendice II, doit être prépondérant. Nous voyons alors que $\Gamma_{\gamma\gamma}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon)$ représentera des maxima pour les fréquences Ω telles que $\Omega = \omega_{\gamma_1}(\vec{k}) \pm \omega_{\gamma_2}(\vec{k})$. C'est à dire qu'il y aura des maxima d'absorption pour ces fréquences. On dit que l'on a des maxima dus à des processus à 2 phonons. Cependant, les termes (4,23), ((A2,5)) et (4,29), ((A2,7)) ne varient pas de la même façon que (4,23) en fonction de la fréquence et l'on peut montrer que loin de $\omega_\gamma(\vec{0})$ ils peuvent devenir importants. C'est à dire que l'on peut avoir même dans le cas des cristaux ioniques des processus dus au 2è ordre du moment. Or ces trois termes varient de la même façon en fonction de la température et dépendont de la même manière des densités des modes . Aussi on ne peut pas séparer expérimentalement chaque contribution (voir (27) pour un essai dans un cas particulier).Cependant, suivant SZIGETI (23), on peut regrouper les sommations sur $\vec{k}, j_1 j_2$ et mettre la partie imaginaire de la susceptibilité électrique sous la forme :

$$\mathrm{Im}[\chi] = \sum_{ij} A_{ij} T_{ij}$$

ou i et j regroupent les 3 indices (α, γ, k); A_{ij} est une constante et :

$$T_{ij} = 1 + 2\left(\frac{e^* - e}{e^*}\right)\varphi_{ij}\left(\frac{\Omega^2}{\omega_j^2(0)} - 1\right) + \left(\frac{e^* - e}{e^*}\right)^2 \varphi_{ij}^2 \left(\frac{\Omega^2}{\omega_j^2(0)} - 1\right)^2$$

avec φ_{ij} tel que

$$\frac{e^* - e}{e^*}\,\varphi_{ij} = \frac{M_{ij}\,\omega_j^2(\vec{0})}{M_0\,V_{0ij}} = \frac{M_{\alpha_j\gamma_2}(\vec{k},\vec{k})\;\omega_j^2(\vec{0})}{M_{\alpha_j}(\vec{0})\;V_{j\gamma_1\gamma_2}(\vec{0},\vec{k},-\vec{k})}$$

e^* est la charge apparente des ions et e la charge des ions libres. Dans l'expression de T_{ij}, le 1er terme représente la contribution due au 3ème ordre de l'énergie potentielle, le 3ème est due au 2ème ordre du moment, le 2ème terme est du à la fois au 2ème ordre du moment et au 3ème ordre de l'énergie potentielle. La valeur de φ_{ij} détermine donc le rapport entre les différentes contributions. Pour connaître son ordre de grandeur on suppose que T_{ij} s'annule pour la fréquence de coupure des processus à 2 phonons. Dans le cas du F_2Mg cette fréquence est environ de $24.10^{13}\,s^{-1}$ la charge apparente est de l'ordre de 75% de e (chapitre V) et $\omega_j(\vec{0})$ égale $7{,}54.10^{13}$. On obtient

$$\varphi_{ij} = 0{,}33$$

Pour la région que nous étudierons ($\Omega \sim 16.10^{13}\,s^{-1}$) on trouve alors que T_{ij} se compose des 3 termes :

$$T_{ij} = 1 - 0{,}78 + 0{,}15.$$

On voit que les processus dus au 2ème ordre du moment représentent seulement 15% de ceux dus au 3ème ordre de l'énergie potentielle. Par contre l'ensemble de ces deux termes est compensé à 68% par le 2ème terme. Cependant, un tel calcul est basé sur 3 hypothèses qui sont difficillement justifiables : la première est que l'on suppose φ_{ij} indépendant de $\vec{k}$: cela est certainement faux. La deuxième est que T_{ij} s'annule pour la fréquence de coupure de processus à 2 phonons. Or on peut imaginer un cristal où $\varphi_{ij} = 0$ (d'où $T \neq 0$): l'absorption s'annulera lorsqu'il n' y aura plus de combinaisons actives possibles. Le 3ème hypothèse est que l'on a négligé les processus d'ordre supérieur en particulier ceux dus aux combinaisons à 3 phonons ((A2,8)). Or nous verrons au chapitre VII que pour expliquer le comportement des bandes lorsque la température varie nous serons amenés à supposer l'existence de tels processus agissant dans le même sens que le 2ème terme de T_{ij} et contribuant pour 12% de la valeur du 1er terme. Si on reprend le calcul précédent en tenant compte de cette contribution on trouve la nouvelle répartition ($\varphi_{ij} = 0,22$)

$$T_{ij} = 1 - 0,51 + 0,066 \qquad (- 0,12)$$

Les valeurs 0,51 et 0,066 sont des maxima obtenus dans le cadre des deux premières hypothèses. Les valeurs véritables sont certainement bien plus faibles. Aussi nous ne considérerons pratiquement, que le terme (4,28).

Utilisation pratique de (4,28)

Le problème revient au calcul de la self-énergie $\Delta - i\Gamma$ donnée par (4,26) et (4,24). Il est nécessaire d'effectuer une somme sur tous les modes du réseau. Les calculs sont pratiquement impossibles même dans les cas de grande symétrie et dans l'hypothèse "d'anharmonicité entre premiers voisins". Cependant on peut essayer de trouver une forme pour $\sum_{\partial\delta}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon)$ qui nous permette de retrouver les résultats expérimentaux. Les formules ainsi déduites seront semi-empiriques, mais elles permettront d'expliquer certains phénomènes.

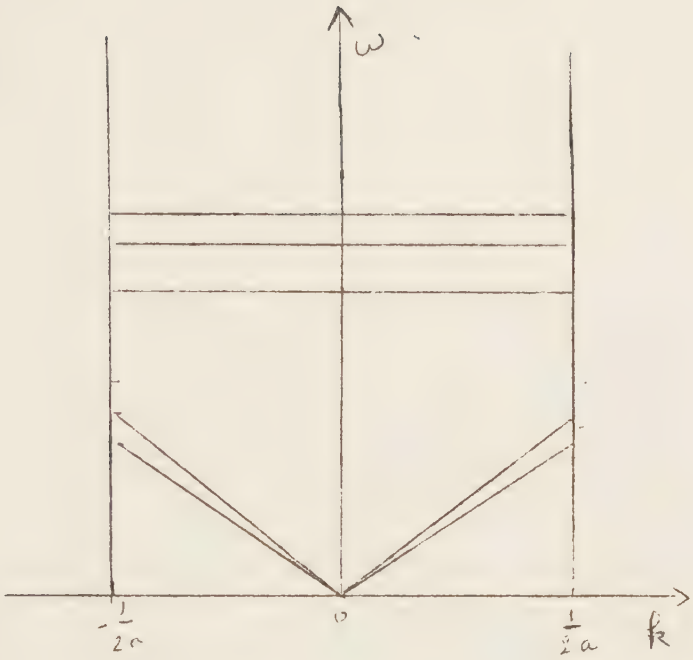
On peut estimer que les bandes que nous avons obtenues dans le 2ème chapitre sont dues à des combinaisons actives de phonons $\omega_j(\vec{k}) + \omega_{j'}(\vec{k})$ qui ont une grande densité. Pour la sommation (4,26) nous les mettrons donc à part et nous écrirons leur contribution à la self-énergie sous la forme

$$-\sum_{\nu} \frac{2 D_\nu \omega_\nu \left(n_j(\vec{k}) + n_{j'}(\vec{k}) + 1\right)}{\omega_\nu^2 - \Omega^2 - 2 i \Omega \omega_\nu} \qquad (4,30)$$

où nous avons introduit dans D_ν les termes anharmoniques $V_{jj'j''}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'')$ et la densité des modes $(j, \vec{k})$ et $(j', \vec{k})$. Ceci revient à supposer, en 1er approximation, que la densité combinée des modes a la forme de pics de Lorentz $\left(\frac{A_\nu}{(\omega_\nu^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2 G_\nu}\right)$ autour de ω_ν.
De plus on a posé $\omega_\nu = \omega_j(\vec{k}) + \omega_{j'}(\vec{k})$ et les ω_ν sont les fréquences obtenues expérimentalement.

Pour effectuer le reste de la sommation de (4,24), il faudrait connaître les fréquences, la densité par branche des modes, les valeurs des coefficients anharmoniques. Etr, il serait intéressant d'avoir une idée du comportement de $\Delta + i\Gamma$ surtout en fonction de la température. On peut alors faire un ensemble de suppositions qui simplifient le problème.

En particulier sur l'allure des courbes de dispersions. Nous avons adopté un modèle de Debye complèté par des modes optiques (voir fig. ci-dessous). De plus nous avons supposé que les termes anharmonique $V_{jj'j''}$ sont les mêmes pour tous les modes. Aussi peut alors ramener les sommations à des



calculs d'intégrales et avoir une idée de la façon dont varient les différents termes en fonction de la température et de la fréquence. On obtient des intégrales transcendantes que l'on peut calculer si la température est supérieure à 50ºK à l'aide d'un développement en série (à l'aide de nombres de Bernouilli) ou si la température est faible($<$50ºK) en négligeant 1 devant le terme exponentiel. On trouve alors des résultats dépendants du type des modes que l'on combine. Avec notre modèle, sauf lorsqu'on combine 2 modes optiques, il n'y a aucune singularité par rapport à Ω : les expressions obtenues sont, soit constantes, soit fonctions de Ω, Ω^1, Ω^3 ou du logarithme de termes dépendants de Ω. La température intervient alors par des développements complexes en T^{-1}, T, T^2...etc.

L'ensemble de ces expressions à une valeur négligeable devant la contribution apportée par la combinaison des modes optiques. Ces résultats ne sont valables qu'avec notre modèle très simple, où en particulier la densité des modes accoustiques est très faible (pente constante).

Le calcul réel de la contribution des combinaisons des modes optiques est très long (un calcul simplifié ne donnerait aucune indication), demande la connaissance des termes anharmoniques de la densité des modes et des règles de sélection pour tous les points de la 1ère zone Brillouin. Le calcul

étant impossible à effectuer et comportant trop de données arbitraire nous avons préféré supposer que dans la zone de réflexion (en gros la zone des"fréquences" supérieures de la 1ère zone Brillouin), le nombre des modes qui peuvent combiner augmentent linéairement avec la fréquence. Ceci revient à supposer que Γ varie linéairement en fonction de Ω, avec des maxima locaux dus à la contribution des termes (4,30) .

La variation avec la température est difficile à définir. Par contre la valeur de $\sum$ augmentera beaucoup lorsque l'on atteindra la limite de la réflexion vers les hautes fréquences où le nombre de combinaisons possibles est maximum, en particulier les combinaisons optiques. Nous verrons comment cette supposition sera confirmée par l'interprétation des expériences au chapitre VII.

CHAPITRE V.

Mesures par diffusion des neutrons lents
Discussion sur les courbes de dispersion du F_2Mg.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la réponse du cristal, en particulier sous l'action du rayonnement infrarouge, dépendait de l'ensemble des modes de vibration . Cette dépendance est une fonction des fréquences, de la symétrie, des nombres d'occupation et de la densité des modes. Elle est aussi fonction des coefficients de couplages entre les différents modes.

Dans le cas des cristaux de faible symétrie les coefficients de couplages sont impossibles à déterminer, car il y en a trop. Les règles de sélection seront étudiées au chapitre suivant. Pour tous les autres facteurs, fréquences, densité de mode, nombres d'occupation, il est nécessaire de déterminer les courbes de dispersion du cristal.

Il est impossible d'éffectuer le calcul à partir de l'expression complète de l'énergie potentielle (4,1) puisque nous ne connaissons pas les termes anharmoniques. Or l'introduction de termes anharmoniques produit , entre autres, un déplacement de la position moyenne des ions, dépendant de la température. Aussi préfère-t-on supposer que l'on peut développer l'énergie potentielle en fonction du déplacement relatif des ions par rapport à leur position moyenne, à une température donnée, et s'arrêter au terme du 2ème ordre.

On peut alors appliquer directement les résultats du chapitre III, mais les $\Phi_{\alpha k, \beta k'}(\ell, \ell')$ qui interviennent sont des quantités "perturbées", que l'on devra adapter afin de retrouver les résultats expérimentaux.

Le calcul des courbes de dispersion pour le fluorure de magnésium a été fait avec de telles hypothèses par KATIYAR et KRISHNAN (28).

Ces calculs ont été effectués suivant le modèle ion rigide pour le terme d'origine coulombienne. Pour les termes non coulombiens, ils supposent l'existence de 4 potentiels $\Phi_\alpha(r_{ij})$: entre les ions 1 et 2 : $\Phi_1(r_{12})$, 2 et 5 : $\Phi_2(r_{25})$, 2 et 4 : $\Phi_3(r_{24})$, 2 et 3 : $\Phi_4(r_{23})$ (voir fig. 35). Ils choisissent, comme paramètre pour déterminer ces potentiels, les dérivées parallèlement et perpendiculairement aux liaisons :

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi_\alpha}{\partial r_{ij}^2}\right)_{//} = \frac{e^2}{v} A_\alpha \; ; \quad \left(\frac{\partial^2 \Phi_\alpha}{\partial r_{ij}^2}\right)_{\perp} = \frac{e^2}{v} B_\alpha$$

Ils trouvent alors qu'il faut donner les valeurs suivantes aux A_α et B_α pour obtenir les résultats expérimentaux :

$A_1 = 66$	$A_2 = 68,3$	$A_3 = 4,2$	$A_4 = 16,4$
$B_1 = -5$	$B_2 = -3,9$	$B_3 = -0,8$	$B_4 = -0,2$

La charge apparente étant égale à 70% de celle de l'ion libre.

Les courbes de dispersions obtenues sont données pour les figures 32 et 33 , le tableau 5 donnent les fréquences pour le centre de la lère zone Brillouin (point Γ) ainsi que les valeurs expérimentales connues.

TABLEAU 5

	$\Gamma_1(A_{1g})$	$\Gamma_2(A_{2g})$	$\Gamma_3(B_{1g})$	$\Gamma_4(B_{2g})$	$\Gamma_5(E_g)$	$\Gamma_7(A_{2u})$	
Calcul cm^{-1}	410	325	515	92	295	438	625
Exp. cm^{-1}	410	?	515	92	295	399 T	625 L

	$\Gamma_9(B_{2u})$	$\Gamma_9(B_{2u})$	$\Gamma_{10}(E_u)$		$\Gamma_{10}(E_u)$		$\Gamma_{10}(E_u)$	
Calcul cm^{-1}	180	450	242	298	403	404	459	615
Exp. cm^{-1}	210	?	247 T	303 L	410 T	415 L	450 T	617 L

T=mode transversal; L=mode longitudinal.Voir aussi la remarque à la fin du chapitre VI.

KATIYAR et KRISHNAN le font remarquer eux-mêmes que, n'ayant d'autres indications que les fréquences de certains

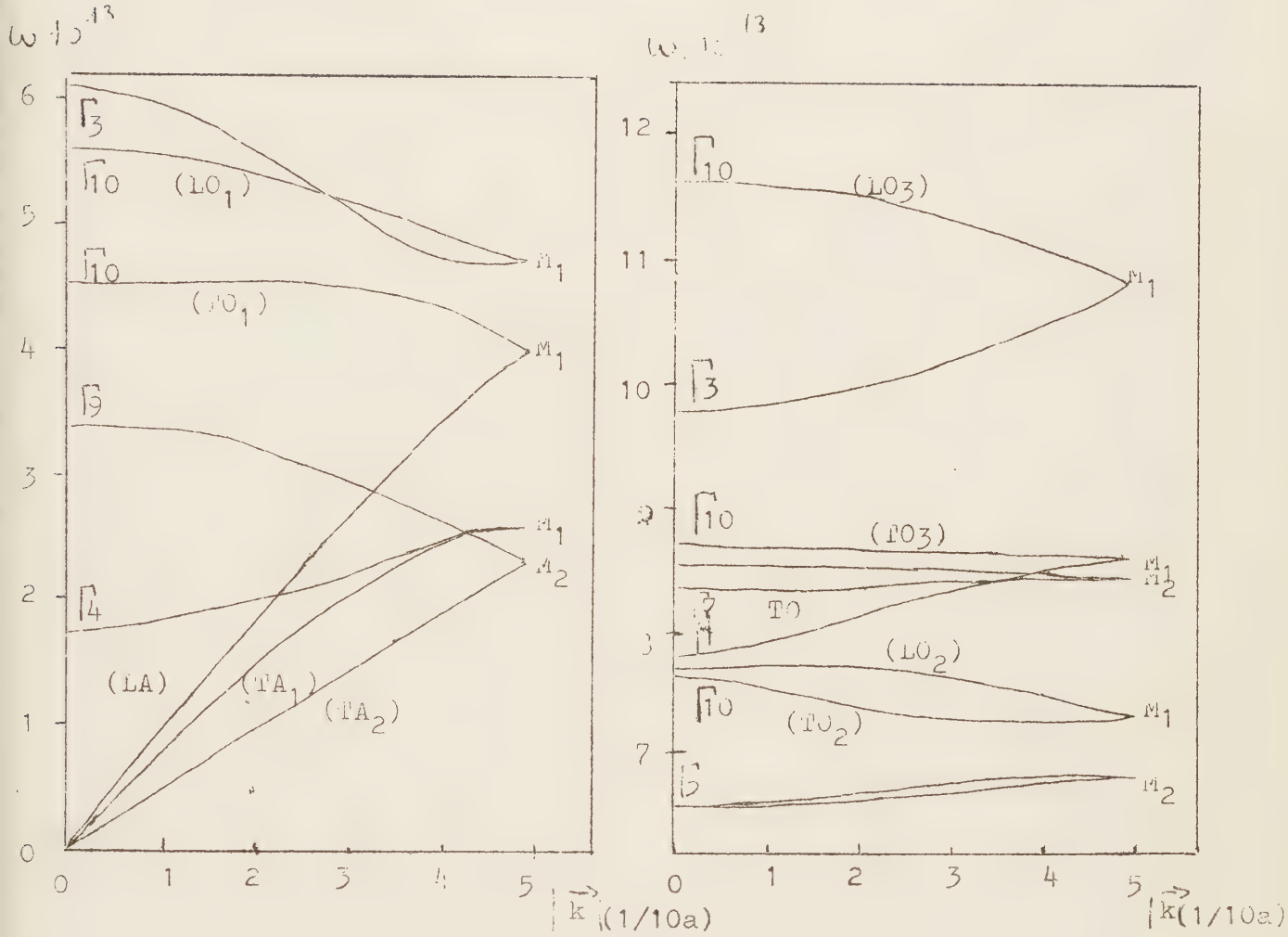


Fig 35: Courbes de dispertion du F_2Mg suivant la direction [1 0 0]
(d'après Natiyar et Krishnan)

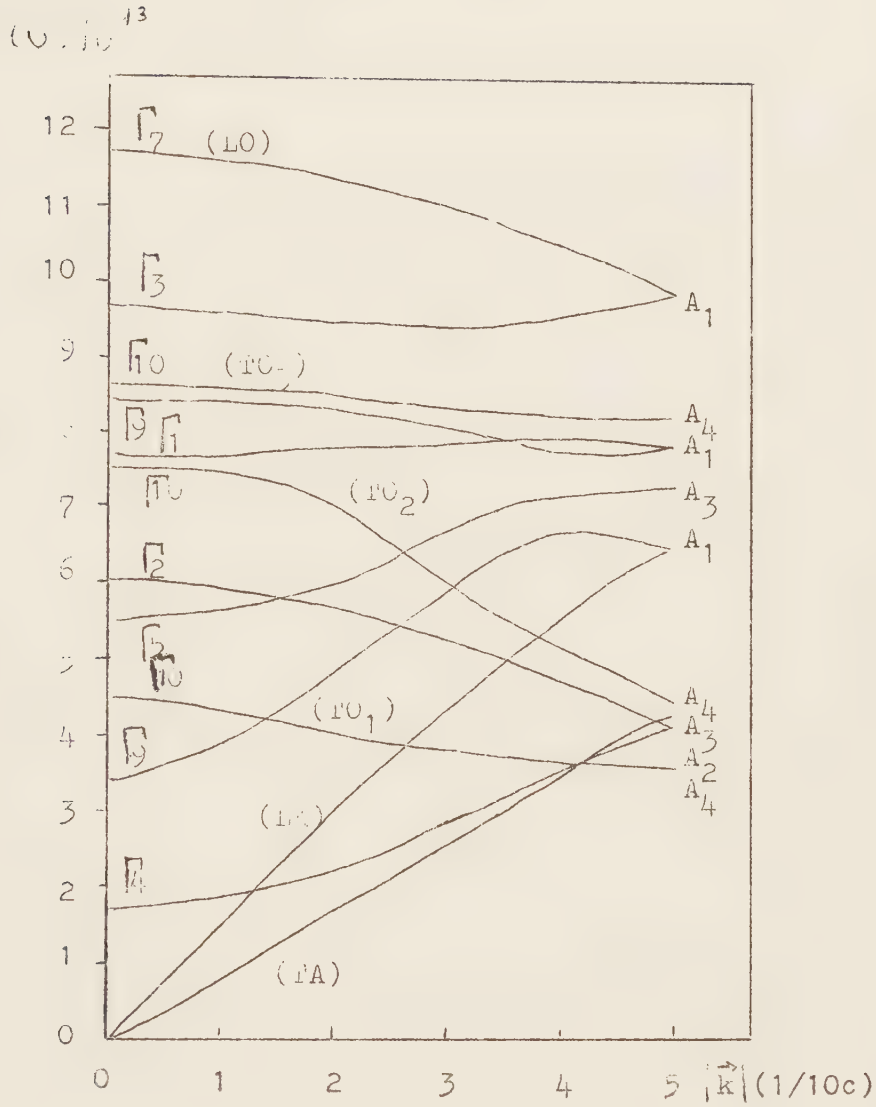


Fig 33 : Courbes de dispersion du $CaMg_2$ suivant la direction [0 0 1]
(d'après Katiyar et Krishnan)

phonons du centre de la première zone Brillouin, leur modèle ne peut être testé.

Nous avions entrepris dès 1967 de constituer un modèle afin de calculer les courbes de dispersion. Dans la même période nous entreprenions les mesures nécessaires pour établir la validité de notre modèle. les expériences étaient de deux sortes : la détermination des constantes élastiques d'une part et la mesure directe des courbes de dispersion par la diffusion inélastique des neutrons thermiques d'autre part.

Les mesures des constantes élastiques ont été effectuées sur notre demande, par le Pr. HAUSSHUL (29) suivant la méthode BERGMAN à l'aide de deux échantillons de F_2Mg de $1cm^3$. chacun environ synthétisés dans notre laboratoire par Mme RIBET (11). Les résultats sont donnés dans le tableau 6.

TABLEAU 6

C_{11}	C_{33}	C_{12}	$C_{13} = C_{23}$	C_{44}	C_{66}	
13,99 ± 0,04	20,42 ± 0,06	8,93 ± 0,09	6,37 ± 0,06	5,70 ± 0,06	9,54 ±0,05	10^{11} erg/cm^2

Les mesures par diffusion de neutrons ont été effectuées en collaboration avec Mrs. CRIBIER, TROTIN et KAHN à Saclay (30) (31).

Malgré sa structure complexe (6 atomes par maille et quadratique) et l'énergie relativement haute des phonons optiques, ces mesures étaient réalisables du fait que les sections efficaces de diffusion incohérente et de capture sont faibles pour le fluor et la magnésium. De plus les sections efficaces de diffusion cohérentes de ces deux corps sont sensiblement égales.

Le cristal utilisé avait 4 cm de côté environ et a été synthétisé par M. A. STEVENSON à Aberdeen.

Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectromètre 3 axes du réacteur EL 3 de Saclay. La méthode utilisée est celle à vecteur de diffusion constant.

Afin de déterminer la polarisation des phonons intervenants dans la diffusion nous avons appliqué la formule nous fournissant le facteur de structure de diffusion inélastique à un phonon au centre de la première zone Brillouin :

$$G_j(\vec{Q}) = \frac{\sqrt{m}}{|\vec{Q}|} \sum_K \frac{\vec{Q}.\vec{W}_{j,K}(\vec{0})}{\sqrt{m_K}} f_K \exp(-W_K) \exp(i\vec{Q}.\vec{r}_K)$$

où

$$\vec{W}_{j,K}(\vec{0}) = \sum_\alpha W_{j,\alpha K}(\vec{0}) \vec{\varepsilon}_{\alpha,K}(\vec{0})$$ (formule (3,29)

f_K est le facteur de diffusion de l'ion K

$\exp(-W_K)$ est le facteur de Debye-Waller.

m est la masse totale d'une maille.

Comme nous le verrons au chapitre VI la théorie des groupes permet de trouver des fonctions de symétrie adaptées qui dans certains cas correspondent aux modes normaux (32). Ces fonctions donnent alors les valeurs $W_{j\alpha k}(\vec{s})$ recherchées du moins à un facteur multiplicatif près. Enfin la diminution rapide de la section efficace pour les phonons de grande énergie a limité les mesures à des fréquences inférieures à 8.10^{12} c/s. Les mesures ont été effectuées dans les directions (100) et (001).

Les résultats sont donnés par la figure 34 où nous avons aussi porté les courbes de dispersion calculées par KATIYAR et KRISHNAN.

De plus il était intéressant de comparer la vitesse de son obtenue par les différentes méthodes : nous avons porté dans le tableau 7 les valeurs déduites du calcul, ainsi que celles, expérimentales, obtenues à partir des valeurs des constantes élastiques et des courbes de dispersion déterminées avec les neutrons.

Remarquons que les valeurs "ultra-sons" et "neutrons" au centre de la 1er zone Brillouin sont en très bon accord dans la direction (001) (dans la limite des erreurs expérimentales) en bon accord aussi pour les modes transversaux de (100) ; le seul désaccord (à 10% près) est pour le mode longitudinal de (100).

Par contre il y a presque toujours désaccords de ces valeurs expérimentales avec celles données par le calcul

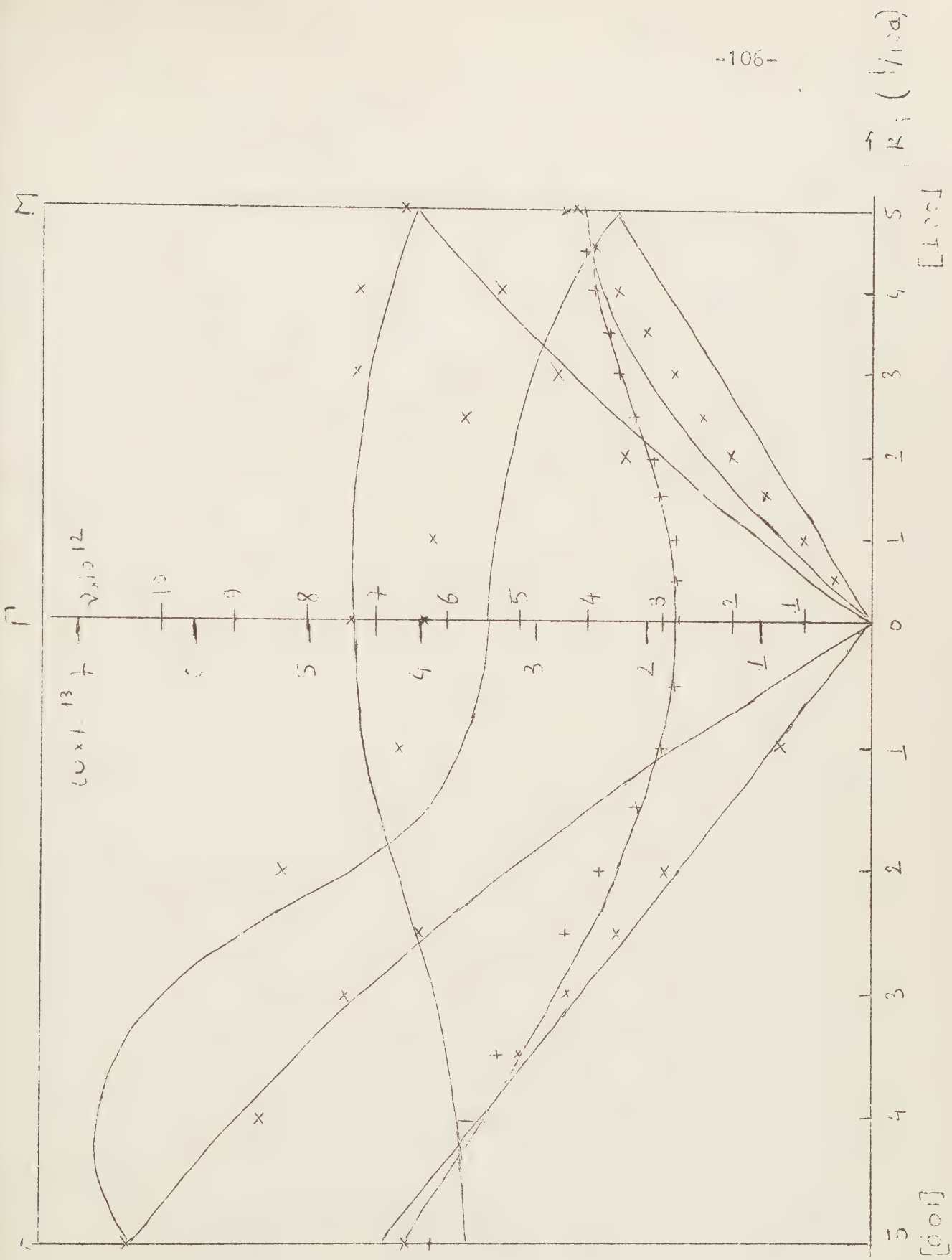


Fig 34 : Courbes de dispertion dans le F_2Mg, résultats expérimentaux obtenues par diffusion de neutrons: × ⁺ ✦

: courbes théoriques d'après Nativar et Krishnan

du modèle ionique de KATIYAR et KRISHNAN.

Par contre l'accord entre les neutrons et le calcul se révèle en général assez bon au bord de la 1ère zone Brillouin. Nous utiliserons ce fait pour supposer que les valeurs obtenues par le calcul pour les fréquences de ces modes, qui n'ont pu être testés par les neutrons, sont valables. Nous pourrons alors utiliser ces valeurs pour interpréter les bandes obtenues au chapitre II.

TABLEAU 7

		Direction (001)	Direction (100) m/s.
Modes tranversaux	Modèle ionique	4 200	3 400
	Ultrasons.	4 250	4 250
	Neutrons	4 300 ± 150	4 600 ± 400
Modes longitudinaux	Modèle ionique	7 200	6 400
	Ultrasans	8 000	6 700
	Neutrons	7 800 ± 600	7 400 ± 400

De plus les mesures par les neutrons plus sélectives nous ont permis de lever un doute sur l'attribution des raies obtenues en diffusion Raman (v.chapitre VII).Elles nous ont permis en outre de déterminer la fréquence d'un mode Γ_9 (B_{1u}) inactif en infrarouge et en Raman.Bien que le modèle de K et K se révèle assez bon, il était tout de même nécessaire de reprendre la théorie pour éliminer ces défauts. Les calculs complexes, sont actuellement en cours, effectués en collaboration avec A. MONTANER. Nous avons choisi un modèle à ion polarisable basé sur les résultats de BORN et HUANG (13). Pour les termes non - coulombiens nous avons préféré un modèle de type tensoriel $\phi^{R}_{\alpha K,\beta K'}(\ell\ell')$ pour l'intéraction entre premiers voisins et de type force centrale pour l'intéraction entre seconds voisins. Beaucoup de termes sont nuls ou égaux du fait de la symétrie.

Les résultats avec seulement les termes non coulombiens sont encourageants puisque l'on retrouve simultanément pour les modes du centre de la 1ère zone Brillouin toutes les fréquences expérimentales (du moins pour les fréquences transverses des modes actifs en I.R. et pour les modes non actifs en I.R.(Appendice IV).

La mise au point du programme global est délicate car nous l'avons envisagée d'une manière très générale afin qu'il puisse servir à toutes les structures cristallines. En particulier nous n'avons pas tenu compte des simplifications introduites par la symétrie;par exemple,dans notre cas,nous n'avons pas tenu compte de l'indépendance des des modes polarisés suivant le plan xoy et suivant l'axe oz

(du moins pour les directions de symétries principales).

La méthode que nous avons chosienous semble préférable à celle utilisant comme point de départ un potentiel du type BORN et MAYER , surtout dans le cas d'une symétrie faible où les forces ne sont certainement pas centrales. Nous effectuons les calculs en ajustant les paramètres afin de retrouver les résultats expérimentaux. Puis nous comparerons ces résultats à ceux que l'on obtiendrait avec un potentiel de forme BORN et MAYER . Par exemple nous avons 3 constantes de force α_1 (liaison des ions 1 et 2 suivant x x), β_1 (ions 1 et 2 suivant x y), γ_1 (ions 1 et 2 suivant zz) (figure 35),

$$\gamma_1 = \Phi_{11,12}(0,0) \; ; \; \beta_1 = \Phi_{11,22}(0,0) \; ; \; \gamma_1 = \Phi_{31,32}(0,0)$$

que nous déterminons séparement par comparaison avec l'expérience. Or l'utilisation d'une énergie potentielle de la forme de BORN et MAYER entraine :

$$\alpha_1 = \beta_1 + \gamma_1$$

On peut ainsi mesurer de combien nous nous éloignons d'un tel potentiel. Dans l'état actuel des calculs on obtient (dynes/cm)

$\alpha_1 = 24000$ $\qquad$ $\beta_1 = 21400$ $\qquad$ $\gamma_1 = 6\,2750$

On voit que l'on est très loin d'un potentiel du type B. et M..

Les résultats de ces calculs seront fournis ultérieurement.

Remarque

Les résultats des calculs donnés précédemment permettent de déterminer les phonons trouvés en fluorescence:on a trouvé des phonons de fréquences 155 cm^{-1}, 200 cm^{-1}, 338 cm^{-1} (33) (34).

Il est alors possible d'attribuer le phonon de 200 cm^{-1} au mode $(B_{2u})\Gamma_9$ pour lequel les neutrons et notre modéle coincident:210cm^{-1}, et le phonon 338 cm^{-1} au mode $(A_{2g})\Gamma_2$ inconnu expérimentalement mais auquel les calculs attribuent la valeur 325 cm^{-1}.Le phonon 155 cm^{-1}ne peut être attribué.Cette valeur peut cependant être rapprochée de la valeur obtenue en diffusion Raman (157 cm^{-1}; inexpliquée et que nous attribuerons au spectre Raman du 2ème ordre.

CHAPITRE VI

Règles de sélection (46)

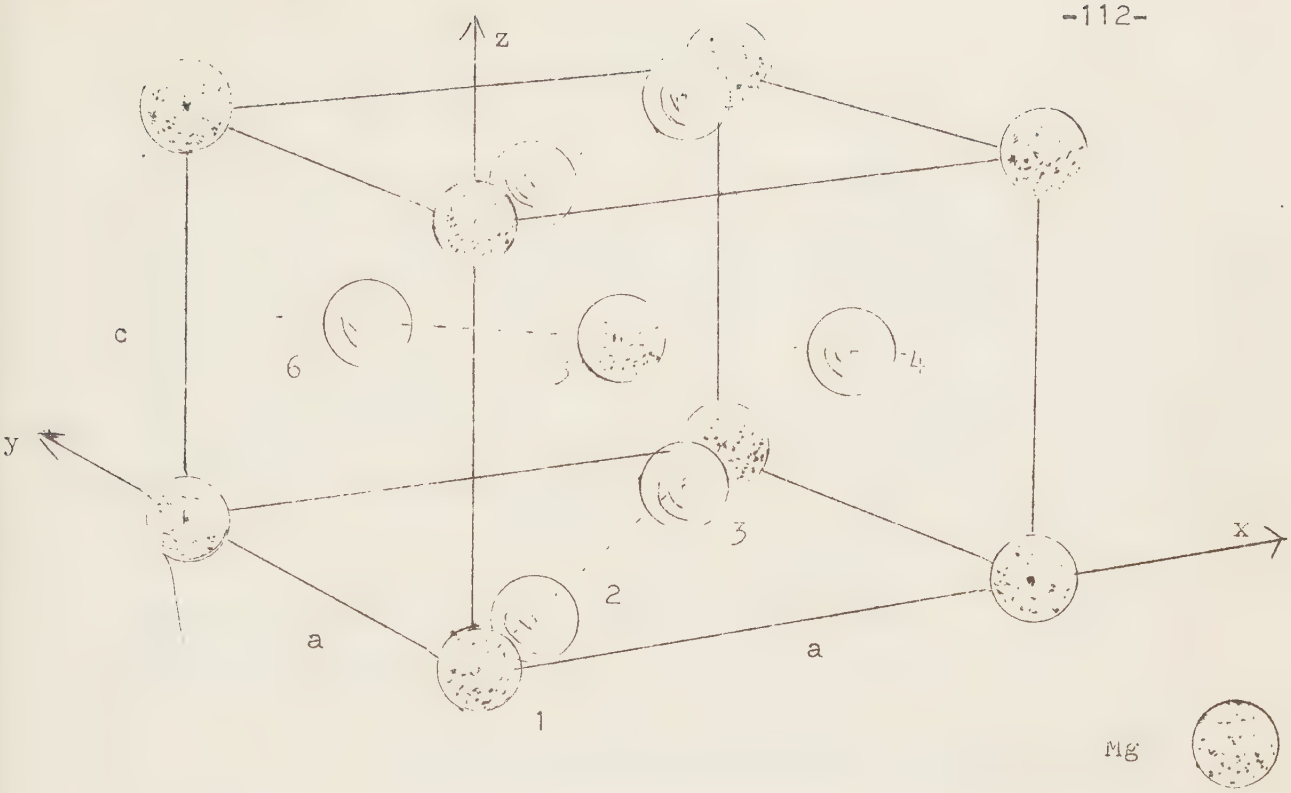
Nous recherchons maintenant les règles de sélection pour cinq points de haute symétrie, de la première zone Brillouin, où la densité d'état est la plus grande. Pour cela, nous commençons à rechercher pour ces points, les représentations irréductibles du groupe de symétrie du réseau bravais. Les caractères de ces représentations connus, nous recherchons systématiquement l'activité en infrarouge et en Raman des harmoniques et combinaisons deux à deux, des vibrations pilotées par des vecteurs d'ondes correspondant à ces points. Les résultats ainsi obtenus ne dépendent que des représentations irréductibles du groupe spatial, c'est à dire du type de réseau bravais considéré.

Mais, pour un motif donné, les vibrations n'engendrent pas toutes les représentations irréductibles du groupe spatial. Aussi, recherchons-nous les types de symétrie des vibrations qui interviennent dans le cas du F_2Mg et nous ne considèrerons que les processus qui peuvent se produire dans les cristaux de ce type.

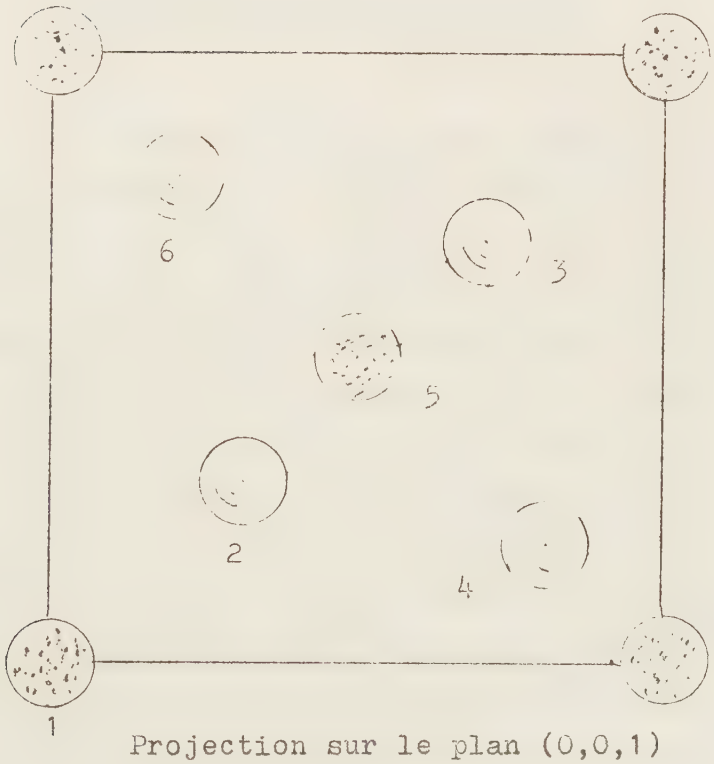
Le F_2Mg cristallise dans le groupe spatial $P4_2mnm$ avec 6 atomes par maille, les ions Mg sont dans les sites mmm, les ions fluors dans les sites mm2 (Fig. 35)

Les opérations de symétrie du groupe spatial G sont de la forme $(\alpha | \vec{v}_\alpha + \vec{t}_n)$ où α est la partie rotationnelle, $\vec{v}_\alpha = v_1 \vec{a} + v_2 \vec{b} + v_3 \vec{c}$ est une translation fractionnaire avec $v_1 = v_2 = v_3 = \frac{1}{2}$ pour toutes les opérations avec glissement, et

$$\vec{t}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$



STRUCTURE du F_2Mg



Projection sur le plan (0,0,1)

Fig 35 : structure du F_2Mg

TABLEAU 8

$(E\|\vec{0})$	identité	$(C_4^1\|\vec{v})$	rotation $(\pi/4)/Oz$
$(C_2\|\vec{0})$	rotation de $(\pi/2)/Oz$	$(C_4^2\|\vec{v})$	rotation $(3\pi/4)/Oz$
$(C_2'\|\vec{0})$	rotation de $(\pi/2)$ / 1ère bissectrice	$(S_4^1\|\vec{v})$	rotation inversion $(\pi/4)$, i
$(C_2'^2\|\vec{0})$	rotation de $(\pi/2)$ / 2ème bissectrice	$(S_4^3\|\vec{v})$	rotation inversion $(3\pi/4)$, i
$(i\|\vec{0})$	inversion	$(C_2''^1\|\vec{v})$	rotation $(\pi/2)/Ox$
$(\sigma_h\|\vec{0})$	réflection/au plan xOy	$(C_2''^2\|\vec{v})$	rotation $(\pi/2)/Oy$
$(\sigma_d'\|\vec{0})$	réflection/au 1er plan bissecteur	$(\sigma_v^1\|\vec{v})$	réflection plan/xOz
$(\sigma_d^4\|\vec{0})$	réflection/au 2è plan bissecteur	$(\sigma_v^2\|\vec{v})$	réflection plan/yOz

est une translation du réseau bravais où n_1 , n_2 , n_3 prennent toutes les valeurs entières de 0 à N - 1.

Les opérations $(\alpha|\vec{v}_\alpha)$ sont données par le Tableau 8.

1. DETERMINATION DES CARACTERES

Théorie.

Il existe actuellement deux méthodes pour déterminer les règles de sélection : BIRMAN (35) considère les représentations du groupe spatial complet et applique les produits de Kronecker symétriques et antisymétriques entre les différentes représentations comme dans le cas des groupes finis. Il obtient les caractères de représentations en utilisant le groupe facteur G_k/T_k qui est isomorphe à un groupe ponctuel ou à un produit direct de deux groupes ponctuels. ELLIOTT et LOUDON (36) puis LAX et HOPFIELD (37) (38) utilisent le groupe G_s intersection des groupes G_k $G_{k'}$ $G_{k''}$ correspondant aux différentes représentations engendrées par les opérateurs et les fonctions d'état des éléments de la matrice de perturbation, et alors obtiennent un groupe facteur G_s/T_s

isomorphe à un groupe ponctuel dont on connaît la table de caractères et dont on peut, ainsi, déduire les règles de sélections. Cependant dans le cas du groupe P4mnm les groupes facteurs obtenus pour les points de la zone Brillouin que nous avons considérés, ne sont pas des produits directs simples de groupes ponctuels ; aussi nous emploierons la méthode générale de la théorie des groupes finis en lui appliquant la formule de Burnside relative aux caractères.

De plus, le cristal ayant un centre de symétrie, les processus impliquant deux phonons appartenant à une même branche sont interdits en infrarouge (38).

Cependant nous verrons que dans certains cas si cette branche est dégénérée, de tels processus peuvent se produire.

Les opérations du groupe spatial complet sont de la forme $(\alpha|\vec{v}_\alpha + \vec{t}_n)$ et il est possible de déterminer les classes de ce groupe. Si C_A est la classe de degré h_A de l'opération A, C_B est de la classe de degré h_B de l'opération B, la formule de Burnside s'écrit :

$$h_A \frac{\chi_k^m(C_A)}{\chi_k^m(E)} \times h_B \frac{\chi_k^m(C_B)}{\chi_k^m(E)} = \sum_M C_{ABM}\, h_M \frac{\chi_k^m(C_M)}{\chi_k^m(E)} \qquad (6,1)$$

où C_{ABM} est déterminé par le nombre de fois que la classe C_M de degré h_M apparaît dans le produit $C_A \times C_B$ et $\chi_k^m(C_A)$ est le caractère de la $m^{ième}$ représentation du groupe spatial complet correspondant à un point de la zone Brillouin défini par $\vec{k}$. Or cette formule ne nous permet pas de déterminer les caractères d'une manière univoque. Aussi utiliserons-nous le fait que leur forme générale est connue (39)

$$\chi_k^m(\alpha|\vec{v}_\alpha + \vec{t}_n) = \sum_{\vec{k}_i}^{k^*} \chi_{k_i}^m(\alpha) \exp\left[i2\pi \vec{k}_i \cdot (\vec{v}_\alpha + \vec{t}_n)\right] \qquad (6-2)$$

où k* est l'étoile de $\vec{k}$ c'est à dire l'ensemble des vecteurs de la zone Brillouin obtenu en appliquant au vecteur $\vec{k}$ l'ensemble des opérations de rotations.

On utilisera aussi le fait que les caractères sont orthogonaux

$$\sum_{\alpha, t_n}^{G} \chi_k^m(\alpha|\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n) \times \chi_{k'}^{m'*}(\alpha|\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n) = N^3 g\, \delta_{mm'}\, \Delta(\vec{k}-\vec{k}') \qquad (6,3)$$

où l'on utilise le fait que

$$\sum_{t_n}^{T} \exp\left[i 2\pi(\vec{k}-\vec{k}').\vec{t}_n\right] = N^3 \Delta(\vec{k}-\vec{k}') \qquad (6,4)$$

où $N^3 g$ est l'ordre du groupe spatial et $\Delta(\vec{k}-\vec{k}) = 1$ si $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$ vecteur du réseau réciproque, et = 0 dans les autres cas. La classe de l'opération $(\alpha|\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n)$ est constituée de l'ensemble des éléments

$$(\beta^{-1}|-\vec{v}_\beta-\vec{t}_m)(\alpha|\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n)(\beta|\vec{v}_\beta+\vec{t}_m)$$

où $(\beta|\vec{v}_\beta+\vec{t}_m)$ prend les $N^3 g$ valeurs des opérations de G. Par exemple les opérations $(E|\vec{t}_n)$ appartiennent à la classe $\sum_\beta (E|\beta^{-1}\vec{t}_n)$ où $\sum$ représente une sommation symbolique sur les rotations de G. Cette classe est degré g et il y a N^3 classes différentes. On peut donc trouver les classes du groupe spatial.

Cependant, pour certaines d'entres elles, il est difficile de trouver les classes C_M qui apparaissent dans leur produit deux à deux ; il est donc difficile de trouver les coefficients C_{ABM}. Mais les caractères des éléments appartenant à une même classe sont égaux, on peut donc effectuer la sommation du deuxième membre de (6,1) sur toutes les opérations apparaissant dans le produit $C_A \times C_B$, au lieu de l'effectuer sur les classes C_M. Ces calculs sont indépendants des représentations et ce n'est que lorsqu'on prend une représentation donnée que la forme des caractères intervient (d'après (6,2))

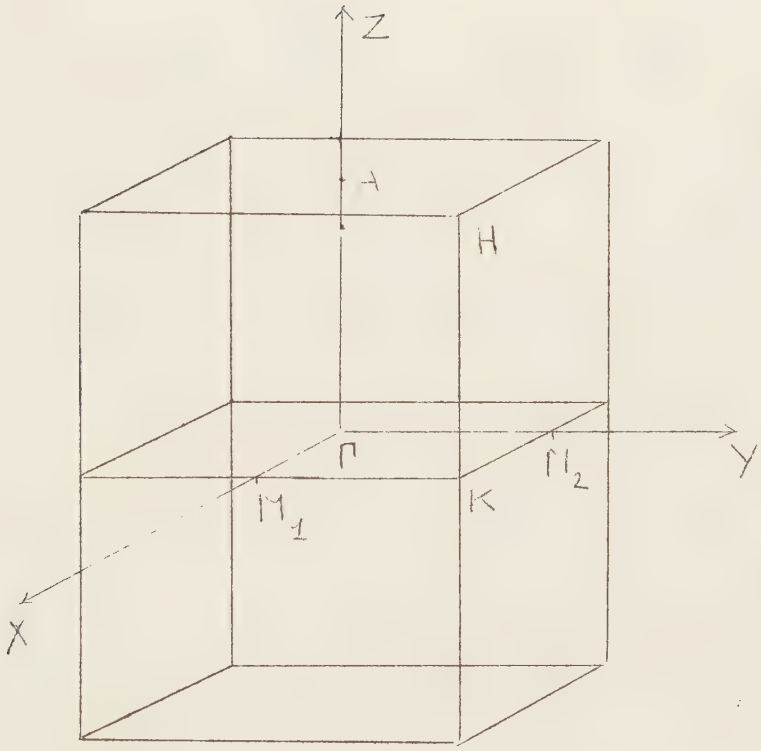


Figure 36 : 1ère zone Brillouin du F_2Mg.

et que l'on obtient les $\chi_k^m(\alpha)$ recherchés.

Résultats.

Nous choisissons cinq points de la zone Brillouin (Fig 36).

Point Γ : $\vec{k} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ Point A : $\vec{k}_A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2c \end{pmatrix}$

Point K : $\vec{k}_K = \begin{pmatrix} 1/2a \\ 1/2a \\ 0 \end{pmatrix}$ Point H : $\vec{k}_H = \begin{pmatrix} 1/2a \\ 1/2a \\ 1/2a \end{pmatrix}$

Point M : $\vec{k}_M = \begin{pmatrix} 1/2a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

Point Γ. Nous obtenons les mêmes caractères que pour le groupe ponctuel D_{4h}

$$\chi_\Gamma^m(\alpha \mid \vec{v}_\alpha + \vec{t}_n) = \chi_\Gamma^m(\alpha)$$

où les valeurs de $\chi_\Gamma^m(\alpha)$ sont données par le Tableau 9.

Point A. Le groupe de $\vec{k}_A$ est D_{4h} et le groupe G_A est isomorphe au groupe spatial G. Aussi nous trouvons que les caractères sont

$$\chi_A^m(\alpha \mid \vec{v}_\alpha + \vec{t}_n) = \chi_A^m(\alpha) \exp(i 2\pi \vec{k}_A \cdot \vec{t}_n)$$

où les $\chi_A^m(\alpha)$ sont données par le Tableau 10.

Point H. Le groupe de $\vec{k}_H$ est D_{4h} et G_H est isomorphe à G. De plus le produit scalaire $\vec{k}_H \cdot \vec{v}_\alpha$ a la même parité que $\vec{k}_A \cdot \vec{v}_\alpha$ et nous trouvons que les caractères sont

$$\chi_H^m(\alpha \mid \vec{v}_\alpha + \vec{t}_n) = \chi_H^m(\alpha) \exp[i 2\pi \vec{k}_H \cdot \vec{t}_n]$$

où les $\chi_H^m(\alpha)$ sont donnés par le Tableau 11.

TABLEAU 9

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_d$	$2\sigma_v$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
Γ_4	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
Γ_5	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
Γ_6	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ_7	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_8	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
Γ_9	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_{10}	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

TABLEAU 10

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_d$	$2\sigma_v$
A_1	2	0	2	0	0	0	0	0	2	0
A_2	2	0	2	0	0	0	0	0	-2	0
A_3	2	0	-2	2	0	0	0	0	0	0
A_4	2	0	-2	-2	0	0	0	0	0	0

Point M. Le groupe de $\vec{k}_M$ est D_{2h} et "l'étoile" de $\vec{k}_M$ contient 2 vecteurs

$$\vec{k}_{M_1} = \begin{pmatrix} 1/2a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \vec{k}_{M_2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2a \\ 0 \end{pmatrix}$$

Les opérations α sont telles que, soit elles conservent $\vec{k}_{M_1}$

(à un vecteur du réseau réciproque $\vec{K}_\alpha$ près) soit elles transforment $\vec{k}_{M_1}$ en $\vec{k}_{M_2}$ (toujours à $\vec{K}_\alpha$ près). Les caractères sont donc de la forme d'après (6,2)

$$\chi_M^m(\alpha|\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n) = \chi_M^m(\alpha)\left[\exp(2\pi i\,\vec{k}_{M_1}\cdot(\vec{t}_n+\vec{v}_\alpha)) + \exp(2\pi i\,\vec{k}_{M_2}(\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n))\right]$$

et après avoir porté cette valeur dans(6,1) on trouve que les caractères sont

$$\chi_M^m(\alpha|\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n) = \chi_M^m(\alpha)\left[\exp(2\pi i\,\vec{k}_{M_1}\cdot\vec{t}_n) + \exp(2\pi i\,\vec{k}_{M_2}\cdot\vec{t}_n)\right]$$

où les $\chi_M^m(\alpha)$ sont donnés par le Tableau12.

TABLEAU 11

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_d$	$2\sigma_v$
K_1	1	i	1	1	i	1	i	1	1	i
K_2	1	i	1	-1	-i	1	i	1	-1	-i
K_3	1	-i	1	1	-i	1	-i	1	1	-i
K_4	1	-i	1	-1	i	1	-i	-1	-1	i
K_5	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
K_6	1	i	1	1	i	-1	-i	-1	-1	-i
K_7	1	i	1	-1	-i	-1	-i	-1	1	i
K_8	1	-i	1	1	-i	-1	i	-1	-1	i
K_9	1	-i	1	-1	i	-1	i	-1	1	-i
K_{10}	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

TABLEAU 12

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_d$	$2\sigma_v$
M_1	2	0	0	0	0	0	0	2	0	0
M_2	2	0	0	0	0	0	0	-2	0	0

REMARQUE *

Les caractères de certaines représentations du point K sont complexes conjugés deux à deux. On voit ainsi que l'on peut faire correspondre $K_1 \rightarrow K_3$; $K_2 \rightarrow K_4$ $K_6 \rightarrow K_8$; $K_7 \rightarrow K_9$. Si on applique le critère de Kerring en calculant la quantité

$$\frac{1}{N_g^3} \sum_{\alpha, t_n} \chi_K^m \left((\alpha | \vec{v}_\alpha + \vec{t}_n)^2 \right)$$

on voit que celle-ci

est nulle, donc les représentations sont non équivalentes et donneront des valeurs dégenerées (39) (42) pour les fréquences (dégénérescence due au renversement du temps).

Ayant trouvé les caractères des représentations irréductibles pour des points de la zone Brillouin, nous allons rechercher les règles de sélection pour les transitions entre différents états du cristal.

2. REGLES DE SELECTION

Le calcul des règles de selection pourrait s'effectuer sur les fonctions de Green. Cependant il est plus aisé de remarquer que le cristal harmonique ou le cristal perturbé par l'anharmonicité ont la même symétrie. Comme dans le calcul des règles de selection ce qui intervient c'est la symétrie de l'état initial et de l'état final ainsi que la symétrie de la perturbation, on peut effectuer les calculs dans le cas du cristal harmonique.

Une transition sera permise si les éléments de matrice $\langle n | \sigma | \ell \rangle$ sont différents de zéro. σ est un opérateur égal au moment dipolaire $\vec{\mu}$ dans l'absorption infrarouge et au tenseur de polarisabilité α_{ij} dans la diffusion Raman.

*On donne dans l'appendice III deux exemples de groupes de matrices correspondants à deux représentations irréductibles (A_1 et M_1).

Si on suppose que le cristal est dans l'état fondamental à l'instant initial et si l'on considère les transitions à deux phonons, les éléments de matrice sont de la forme:

$$\langle \ldots 0 \ldots n_i(\vec{k}_1) \ldots n_j(\vec{k}_2) \ldots | \sigma | \ldots 0 \ldots 0 \ldots \rangle$$

avec $n_i(\vec{k}_1) + n_j(\vec{k}_2) = 2$. Les indices i et j repèrent les branches des courbes de dispersion, $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ sont les vecteurs d'ondes des phonons créés. L'énergie des phonons est alors respectivement $\hbar\omega_i(\vec{k}_1)$ et $\hbar\omega_j(\vec{k}_2)$. Ces éléments sont différents de zéro seulement si la représentation obtenue par le produit direct des représentations engendrées par $\langle n_i(\vec{k}_1)\, n_j(\vec{k}_2)|$ et σ contiennent la représentation totalement symétrique Γ_1. σ engendre des représentations correspondant à $\vec{k} = 0$ (représentations Γ_i), donc les seules représentations engendrées par $\langle n_i(\vec{k}_1)\, n_j(\vec{k}_2)|$ faisant apparaître les représentations Γ_i dans le produit direct, sont des représentations avec $\vec{k} = 0$ ou $\vec{k} = \vec{K}$ vecteur du réciproque. Pour obtenir les représentations engendrées par $\langle n_i(\vec{k}_1)\, n_j(\vec{k}_2)|$ on utilise le produit de Kronecker symétrique (pour les harmoniques) et ordinaire (pour les combinaisons) comme dans le cas des groupes finis. La périodicité due aux conditions cycliques se traduit par la relation (6,4). On obtient les représentations irréductibles contenues dans les représentations engendrées par $\langle n_i(\vec{k}_1)\, n_j(\vec{k}_2)|$ en utilisant les formules classiques de décomposition d'une représentation donnée en représentations irréductibles.

Le Tableau 13 donne les résultats de ces décompositions. De plus sachant que l'opérateur $\vec{\mu}$ engendre dans le groupe D_{4h} une représentation telle que

$$\Gamma_{\vec{\mu}} = \Gamma_7 + \Gamma_{10}$$

et que le tenseur symétrique α_{ij} engendre une représentation telle que

$$\Gamma_{\alpha_{ij}} = 2\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$$

nous pouvons en déduire les règles de sélection infrarouge et Raman. Les processus actifs en infrarouge sont donnés par le Tableau 14. Dans la diffusion Raman tous les processus avec $\vec{k}_A$ $\vec{k}_H$ et $\vec{k}_M$ sont permis, avec $\vec{k}_K$ seuls les processus $K_i \otimes K_j$ où i et j sont à la fois tous deux inférieurs ou égaux à 5 (sauf pour $K_1 \otimes K_4$ et $K_2 \otimes K_3$) où tous deux supérieurs à 5 (sauf pour $K_6 \otimes K_9$ et $K_7 \otimes K_8$) sont permis. Il semble qu'il y ait une opposition entre ces derniers résultats (avec $M_i \otimes M_i$) et les conclusions de LAX. (38)

C'est parce qu'ici les représentations sont dégénérées et que $X(i) = 0$. Le calcul montre que dans le cas de cette représentation il apparaît au moins une représentation irréductible antisymétrique avec "i" dans le produit de Kronecker symétrique. (On peut vérifier que l'on obtient le même résultat avec les u_i). Aussi le terme "$H_{tt'}$" de Lax correspond bien au cas où t est différent de t', c'est à dire à des branches différentes. Mais du fait de la dégénérescence, elles sont confondues, et les transitions concernant 2 phonons de ces branches sont permises.

Plus récemment ce résultat a été trouvé et démontré d'une manière générale par HULIN (41).

Les résultats obtenus précédemment sont généraux et applicables à n'importe quel cristal ayant un groupe spatial de symétrie P4mnm. Cependant pour un motif donné, certaines représentations irréductibles peuvent ne pas apparaître dans les vibrations du réseau.

TABLEAU 13

$A_1 \otimes A_1 = A_2 \otimes A_2 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_9$

$A_1 \otimes A_3 = A_1 \otimes A_4 = A_2 \otimes A_3 = A_2 \otimes A_4 = \Gamma_5 \oplus \Gamma_{10}$

$A_3 \otimes A_3 = A_4 \otimes A_4 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_6$

$A_1 \otimes A_2 = \Gamma_2 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_8$

$A_3 \otimes A_4 = \Gamma_2 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_9$

On obtient les relations entre les Hi en remplacant Γ_9 par Γ_7 et Γ_6 par Γ_8 dans les relations ci-dessus (dans la 1ère et la 3ème seulement).

$M_1 \otimes M_1 = M_2 \otimes M_2 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_{10} \oplus K_1 \oplus K_3 \oplus K_{10}$

$M_1 \otimes M_2 = 2\Gamma_5 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \oplus \Gamma_9 \oplus 2K_5 \oplus K_6 \oplus K_7 \oplus K_8 \oplus K_9$

$K_i \otimes K_i = \Gamma_3$ sauf pour i=5 et 10 où:

$K_5 \otimes K_5 = K_{10} \otimes K_{10} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$

$K_1 \otimes K_2 = \Gamma_4$	$K_1 \otimes K_3 = \Gamma_1$	$K_1 \otimes K_4 = \Gamma_2$
$K_1 \otimes K_5 = \Gamma_5$	$K_1 \otimes K_6 = \Gamma_8$	$K_1 \otimes K_7 = \Gamma_9$
$K_1 \otimes K_8 = \Gamma_6$	$K_1 \otimes K_9 = \Gamma_7$	$K_1 \otimes K_{10} = \Gamma_{10}$
$K_2 \otimes K_3 = \Gamma_2$	$K_2 \otimes K_4 = \Gamma_1$	$K_2 \otimes K_5 = \Gamma_5$
$K_2 \otimes K_6 = \Gamma_9$	$K_2 \otimes K_7 = \Gamma_8$	$K_2 \otimes K_8 = \Gamma_7$
$K_2 \otimes K_9 = \Gamma_6$	$K_2 \otimes K_{10} = \Gamma_{10}$	$K_3 \otimes K_4 = \Gamma_4$
$K_3 \otimes K_5 = \Gamma_5$	$K_3 \otimes K_6 = \Gamma_6$	$K_3 \otimes K_7 = \Gamma_7$
$K_3 \otimes K_8 = \Gamma_8$	$K_3 \otimes K_9 = \Gamma_9$	$K_3 \otimes K_{10} = \Gamma_{10}$
$K_4 \otimes K_5 = \Gamma_5$	$K_4 \otimes K_6 = \Gamma_7$	$K_4 \otimes K_7 = \Gamma_6$
$K_4 \otimes K_8 = \Gamma_9$	$K_4 \otimes K_9 = \Gamma_8$	$K_4 \otimes K_{10} = \Gamma_{10}$
$K_5 \otimes K_6 = \Gamma_{10}$	$K_5 \otimes K_7 = \Gamma_{10}$	$K_5 \otimes K_8 = \Gamma_{10}$
$K_5 \otimes K_9 = \Gamma_{10}$	$K_6 \otimes K_7 = \Gamma_4$	$K_6 \otimes K_8 = \Gamma_1$
$K_6 \otimes K_9 = \Gamma_2$	$K_6 \otimes K_{10} = \Gamma_5$	$K_7 \otimes K_8 = \Gamma_2$
$K_7 \otimes K_9 = \Gamma_1$	$K_7 \otimes K_{10} = \Gamma_5$	$K_8 \otimes K_9 = \Gamma_4$
$K_8 \otimes K_{10} = \Gamma_5$	$K_9 \otimes K_{10} = \Gamma_5$	
$K_5 \otimes K_{10} = \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \oplus \Gamma_9$		

TABLEAU 13 (suite)

$\Gamma_1 \otimes \Gamma_i = \Gamma_i$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_8$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_7$
$\Gamma_2 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_4$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_9$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_9 = \Gamma_6$
$\Gamma_2 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_3$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_6$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_2$
$\Gamma_2 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_7$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_9 = \Gamma_7$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_3$
$\Gamma_2 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_6$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_9$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_9 = \Gamma_4$
$\Gamma_2 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_9$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_8$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_4$
$\Gamma_2 \otimes \Gamma_9 = \Gamma_8$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_9 = \Gamma_3$	$\Gamma_8 \otimes \Gamma_9 = \Gamma_2$

$\Gamma_i \otimes \Gamma_i = \Gamma_1$ sauf pour i=5 et 10; $\Gamma_5 \otimes \Gamma_5 = \Gamma_{10} \otimes \Gamma_{10} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$

si $i < 5$ $\Gamma_i \otimes \Gamma_5 = \Gamma_5$ et $\Gamma_i \otimes \Gamma_{10} = \Gamma_{10}$

si $i > 5$ $\Gamma_i \otimes \Gamma_5 = \Gamma_{10}$ et $\Gamma_i \otimes \Gamma_{10} = \Gamma_5$

$\Gamma_5 \otimes \Gamma_{10} = \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \oplus \Gamma_9$

TABLEAU 14.

Polarisation $\vec{E}$ = vecteur champ électrique ; $\vec{C}$ = axe C_4

$\vec{E} \perp \vec{C}$:

$A_1 \otimes A_3$; $A_1 \otimes A_4$; $A_2 \otimes A_3$; $A_2 \otimes A_4$;
$H_1 \otimes H_3$; $H_1 \otimes H_4$; $H_2 \otimes H_3$; $H_2 \otimes H_4$;
$M_1 \otimes M_1$; $M_2 \otimes M_2$;
$K_1 \otimes K_{10}$; $K_2 \otimes K_{10}$; $K_3 \otimes K_{10}$; $K_4 \otimes K_{10}$;
$K_5 \otimes K_6$; $K_5 \otimes K_7$; $K_5 \otimes K_8$; $K_5 \otimes K_9$;

$\vec{E} // \vec{C}$:

$A_3 \otimes A_4$; $M_3 \otimes M_4$; $H_1 \otimes H_1$; $H_2 \otimes H_2$; $M_1 \otimes M_2$; $K_1 \otimes K_9$; $K_2 \otimes K_8$
$K_3 \otimes K_7$; $K_4 \otimes K_6$; $K_5 \otimes K_{10}$

auxquels on ajoute pour le point Γ

$\vec{E} \perp \vec{C}$:

$\Gamma_1 \otimes \Gamma_{10}$; $\Gamma_2 \otimes \Gamma_{10}$; $\Gamma_3 \otimes \Gamma_{10}$; $\Gamma_4 \otimes \Gamma_{10}$
$\Gamma_6 \otimes \Gamma_5$; $\Gamma_7 \otimes \Gamma_5$; $\Gamma_8 \otimes \Gamma_5$; $\Gamma_9 \otimes \Gamma_5$

$\vec{E} // \vec{C}$:

$\Gamma_2 \otimes \Gamma_6$; $\Gamma_3 \otimes \Gamma_9$; $\Gamma_4 \otimes \Gamma_8$; $\Gamma_5 \otimes \Gamma_{10}$

Nous allons donc étudier la symétrie des vibrations aux points Γ, A, H, K, M. Le résultat pour le point Γ a primitivement été donné par NARAYANAN (45).

3. SYMETRIE DES VIBRATIONS

Il est, en effet, intéressant de rechercher la symétrie du mouvement des atomes. Nous appliquons le travail de POULET (40).

Les caractères des représentations du groupe spatial complet engendré par les vibrations, sont calculés par l'action de $(\alpha|\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n)$ sur les fonctions :

$$W_\alpha^K(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum \omega_\alpha\binom{l}{K} \exp\left(2\pi i\, \vec{k}.\vec{r}\binom{l}{K}\right)$$

$\omega_\alpha\binom{l}{K}$ sont les déplacements sur l'axe α de l'atome K dans la cellule $\vec{l}$ et $\vec{r}\binom{l}{K} = \vec{r}(l) + \vec{r}_K$

Pour les points Γ, A, H, K, l'opération α transforme $\vec{k}$ tel que $\alpha\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}_\alpha$ et le travail de POULET, applicable pour G_k est utilisable directement. Pour le point M nous avons vu que si $\alpha \in G_k$, $\vec{k}_{M_1}$ et $\vec{k}_{M_2}$ sont invariants et si $\alpha \notin G_k$ ils se transforment l'un en l'autre à un vecteur du réciproque $\vec{K}_\alpha$ près. Aussi, devons-nous faire intervenir dans la représentation deux fonctions $W_\alpha^K(\vec{k}_{M_1})$ et $W_\alpha^K(\vec{k}_{M_2})$. On déduit alors du fait précédent, que les caractères de la représentation engendrée sont la somme des caractères des représentations obtenues pour chacune des fonctions, si $\alpha \in G_k$ et 0 si $\alpha \notin G_k$.

En conclusion les caractères sont de la forme pour les points Γ, A, H, K

$$\chi_k^M(\alpha|\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n) = \chi_k^M(\alpha) \exp\left[i 2\pi\, \vec{k}.\vec{t}_n\right]$$

et pour le point M

$$\chi^{M}_{\vec{k}_M}(\alpha|\vec{v}_\alpha+\vec{t}_n) = \chi^{M}_{\vec{k}_M}(\alpha)\left[\exp(2\pi i\,\vec{k}_{M_1}\cdot\vec{t}_n)+\exp(2\pi i\,\vec{k}_{M_2}\cdot\vec{t}_n)\right]$$

avec les valeurs de $\chi^{M}_{\vec{k}}(\alpha)$ et $\chi^{M}_{\vec{k}_{M'}}(\alpha)$ données par le Tableau 15 et nous trouvons alors les représentations irréductibles contenues dans la représentation engendrée par les mouvements des atomes (Tableau 16).

Nous voyons que pour les points A,H et M toutes les représentations irréductibles du groupe apparaissent dans la représentation engendrée par les vibrations des atomes. Par contre, pour les points Γ et K les représentations Γ_6, Γ_8 et K_6, K_8 n'apparaissent pas.

Il ne peut donc y avoir de combinaisons faisant intervenir des phonons ayant cette symétrie. Les bandes observées ne peuvent donc provenir que des combinaisons résumées dans le Tableau 17.

TABLEAU 15

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_d$	$2\sigma_v$
Point Γ	18	0	-2	-4	0	-6	0	6	4	0
Point A	18	0	-2	-2	0	0	0	0	4	0
Point H	18	0	-2	-2	0	0	0	0	4	0
Point K	18	0	-2	-4	0	-6	0	6	4	0
Point M	18	0	0	0	0	0	0	0	6	0

TABLEAU 16

Point $\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus 2\Gamma_7 \oplus 2\Gamma_9 \oplus 4\Gamma_{10}$
Point $A = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2A_3 \oplus 3A_4$
Point $H = 3H_1 \oplus H_2 \oplus 2H_3 \oplus 3H_4$
Point $K = K_1 \oplus K_2 \oplus K_3 \oplus K_4 \oplus K_5 \oplus 2K_7 \oplus 2K_9 \oplus 4K_{10}$
Point $M = 6M_1 \oplus 3M_2$

TABLEAU 17

Polarisation

$E \perp C$

$\Gamma_1 \otimes \Gamma_{10}$; $\Gamma_2 \otimes \Gamma_{10}$; $\Gamma_3 \otimes \Gamma_{10}$; $\Gamma_4 \otimes \Gamma_{10}$;
$\Gamma_9 \otimes \Gamma_5$; $\Gamma_5 \otimes \Gamma_7$;
$A_1 \otimes A_3$; $A_1 \otimes A_4$; $A_2 \otimes A_3$; $A_2 \otimes A_4$
$H_1 \otimes H_3$; $H_1 \otimes H_4$; $H_2 \otimes H_3$; $H_2 \otimes H_4$
$M_1 \otimes M_1$; $M_2 \otimes M_2$;
$K_1 \otimes K_{10}$; $K_2 \otimes K_{10}$; $K_3 \otimes K_{10}$; $K_4 \otimes K_{10}$
$K_5 \otimes K_7$; $K_5 \otimes K_9$;

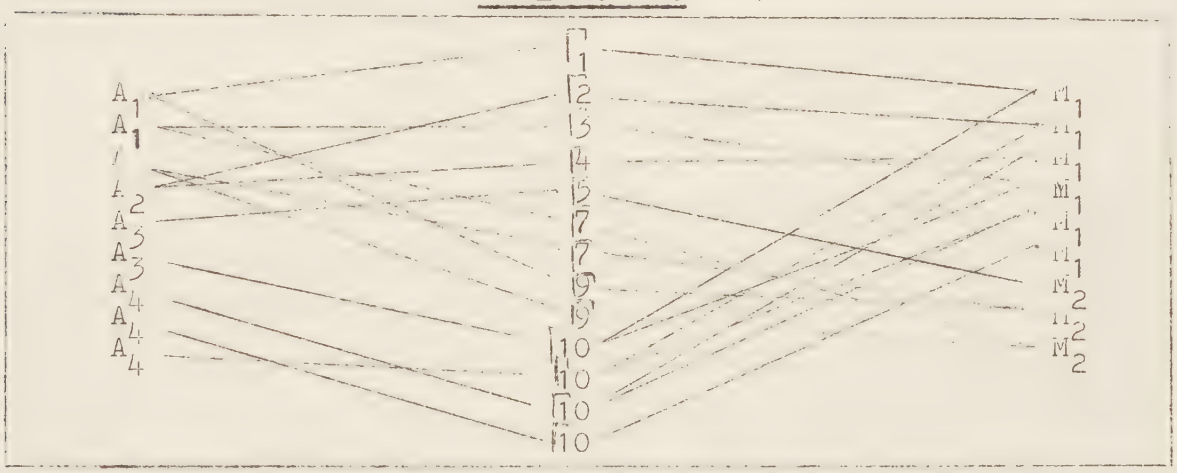
$E // C$

$\Gamma_3 \otimes \Gamma_9$; $\Gamma_5 \otimes \Gamma_{10}$; $\Gamma_1 \otimes \Gamma_7$;
$A_3 \otimes A_4$; $H_3 \otimes H_4$; $H_1 \otimes H_1$; $H_2 \otimes H_2$
$M_1 \otimes M_2$; $K_1 \otimes K_9$;
$K_3 \otimes K_7$; $K_5 \otimes K_{10}$;

Nous connaissons maintenant l'ordre de dégénérescence des vibrations du réseau et le nombre de branches différentes pour certains points de la zone Brillouin.

L'ensemble de ces résultats est un accord avec les résultats obtenus par KRISHNAN lors du calcul des courbes de dispersion (en particulier sur la dégénérescence des bandes) et par GUBANOW (43) donnant seulement le nombre de représentations irréductibles mais pour beaucoup plus de points et donnant aussi les relations de compatibilite. Ces relations nous permettront d'attribuer un type de symétrie à une fréquence donnée pour chacun des points. Le tableau 18 donne la manière dont se rejoignent les courbes de différents types pour 3 points Γ, A, M dont nous aurons besoin.

TABLEAU 18



4. DETERMINATION DES DEPLACEMENTS DES ATOMES POUR LES VIBRATIONS PRINCIPALES.

Il est utile de connaître les déplacements des atomes soumis aux modes de vibrations du point Γ. En effet cela permet de prédéterminer les constantes élastiques lors du calcul des courbes de dispersion : on connaît alors les $W_{\alpha k,j}(\vec{\sigma})$ et la fréquence $\omega_j(\vec{\sigma})$ pour un mode j donné et on peut connaître des relations* entre les $D_{\alpha k,\beta k'}(\vec{\sigma})$ (voir 3,30). De plus, lors des mesures par la diffraction des neutrons, la connaissance des $W_{\alpha k,\beta k}(\vec{\sigma})$ nous permet de déterminer l'activité des modes du centre de la 1ère zone Brillouin.

*Certaines de ces relations sont données dans l'appendice IV.

Pour connaître ces déplacements nous repérons les atomes à l'aide d'un indice K comme nous l'avons fait pour les chapitres III et IV (fig 35)

Si on applique successivement à la fonction de départ $U_{\alpha K}(\vec{0})$ (on écrit plus simplement les déplacements $\alpha_K = U_{\alpha K}(0)$ où α = x, y, z,) toutes les opérations du groupe ponctuel D_{4h}, on obtient un ensemble de fonctions, qui ne sont d'ailleurs pas linéairement indépendantes, permettant de représenter les opérations du groupe. Par exemple, l'action de σ_d' transforme le déplacement de 1 suivant l'axe des x en déplacement suivant les y, alors

$$\sigma_d' x_1 = y_1, \quad \text{etc....}$$

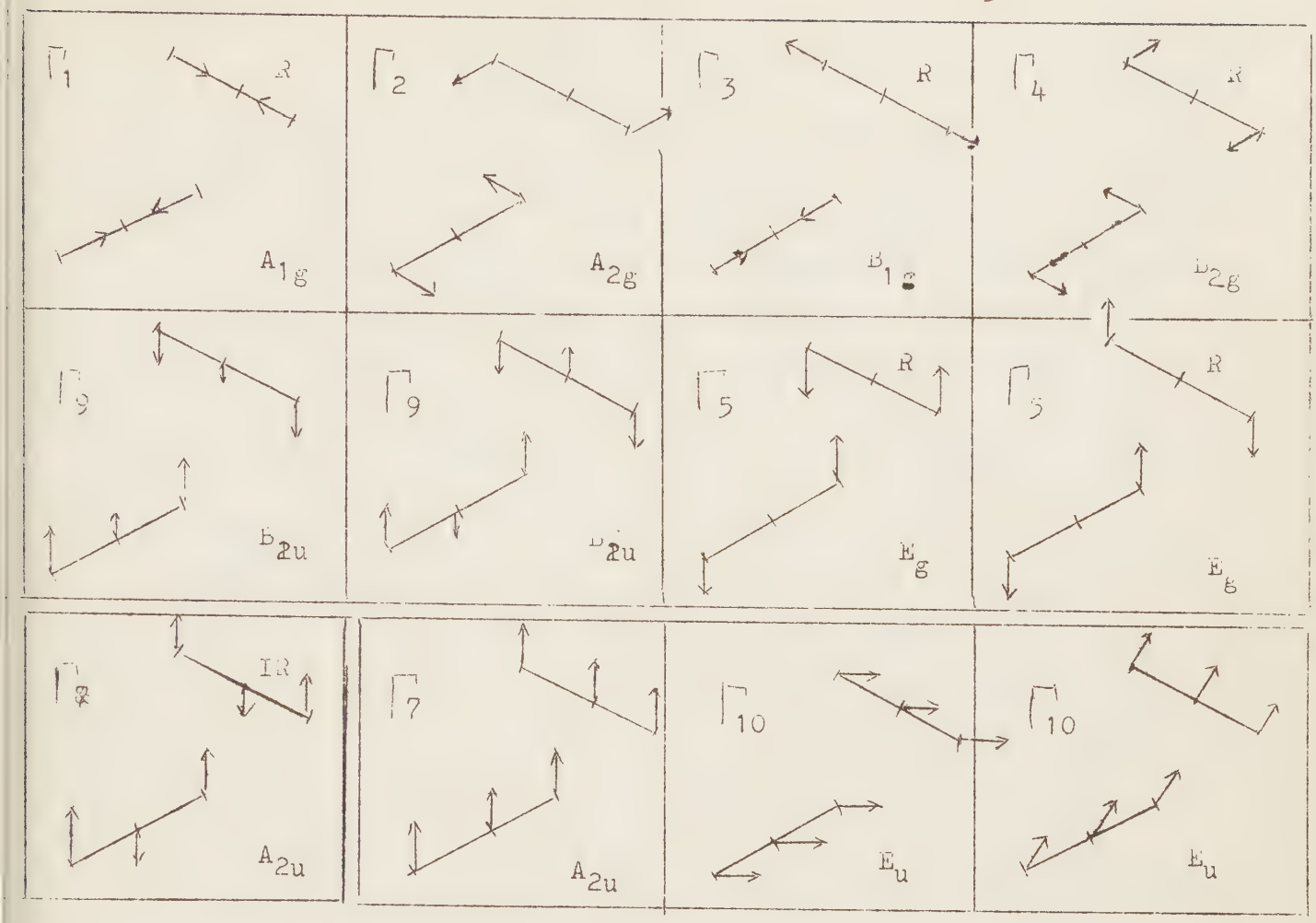
Pour que tous les déplacements soient représentés et obtenir ainsi tous les mouvements des atomes, on voit qu'il est nécessaire d'engendrer les fonctions à partir de x_1, z_1, x_2, z_2. Au total, on obtient bien les 18 fonctions x_1 , y_1, z_1, x_2 , y_2 , z_2, ..., x_6 , y_6 , z_6 qui servent de base à la représentation Γ_M.

Formons maintenant l'opérateur :

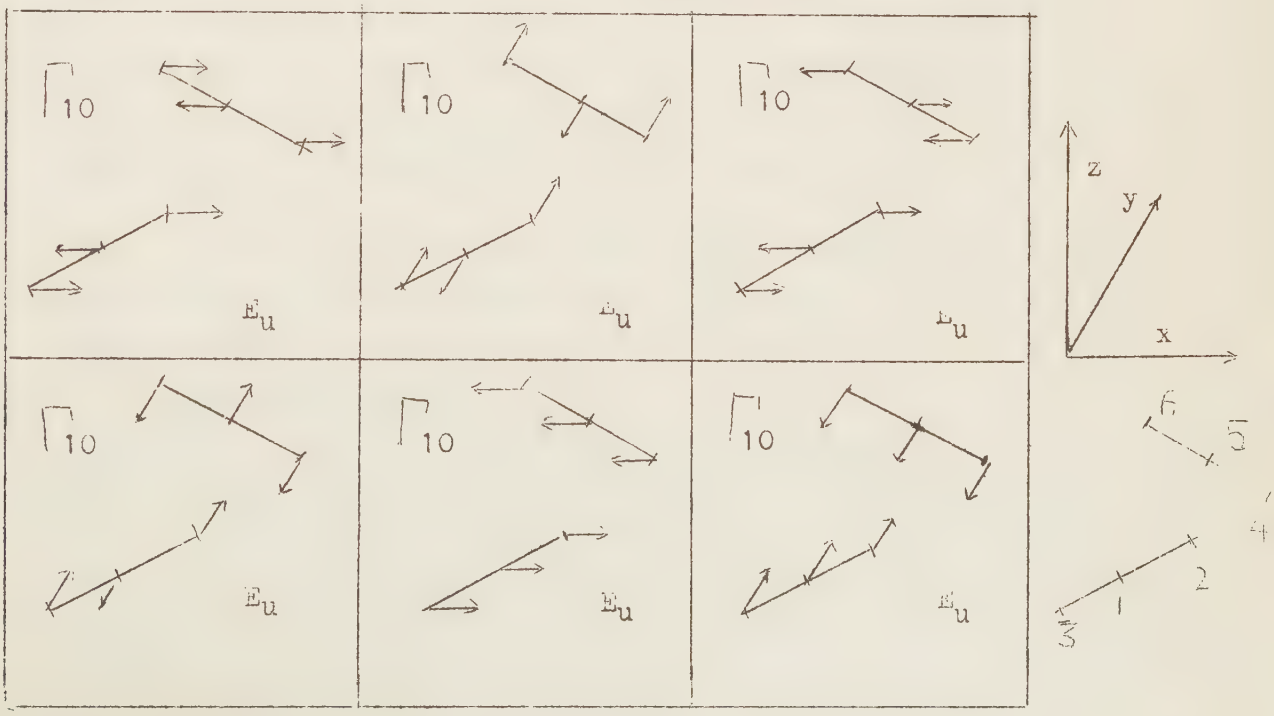
$$W_{ts}^{(i)} = \frac{l_i}{h} \sum_R D_{ts}^{i}(R)^* R$$

agissant sur les fonctions x_1, z_1, x_2, z_2, où l_i est la dimension de la représentation irréductible i, R est une opération de symétrie, $D_{ts}^{i}(R)^*$ est l'élément (ts) conjugé de la matrice représentant R dans la représentation irréductible i, h est l'ordre du groupe ponctuel.

On montre (44) alors que si l'on fait agir $W_{ts}^{(i)}$ sur les fonctions de départ x_1, z_1, x_2, z_2, on obtient une fonction de symétrie adaptée à la représentation irréductible.



Translations



Fonctions de symètrie adaptèe

Cette fonction correspondra à la coordonnée normale Q_i à un facteur constant près si le mode correspondant n'est pas dégénéré et n'apparaît qu'une seule fois. C'est le cas de Γ_1 (A1g), Γ_2(A_2g), Γ_3(B1g), Γ_4(B_{2g}) ; dans le cas des représentations non dégénérées et qui apparaissent plusieurs fois Γ_7 et Γ_9 (A_{2u} et B_{2u}), le déplacement étant obligatoirement suivant l'axe Oz, et en tenant compte de l'orthogonalité des coordonnées normales (les fonctions de symétrie adaptée ne sont pas obligatoirement orthogonales), on peut les déterminer. Il en est de même Γ_5 (E_g) qui se déplace suivant Oz qui est dégénérée 2 fois mais n'apparait qu'une seule fois. Par contre pour Γ_{10}, qui apparaît 4 fois et qui est dégénérée 2 fois, on peut seulement dire que les coordonnées normales sont des combinaisons linéaires des fonctions de symétrie adaptée obtenues. Seule la translation est déterminée. La figure 37 donne les coordonnées normales correspondant pour les modes de Γ_1 à Γ_9 ; pour Γ_{10} elle représente les déplacements correspondants a des fonctions de symétrie adaptées orthogonales entre elles et aux autres modes.

Nous avons indice les atomes dans la même position que celle de la figure 35 et nous avons indiqué les modes actifs en infrarouge (IR) et Raman (R).

Nous allons maintenant utiliser l'ensemble de ces résultats afin d'éssayer de déterminer l'origine des bandes trouvées au Chapitre II.

Remarque importante:

Ces résultats sont basés sur les définitions que nous avons adoptées pour les opérations du groupe G (tableau 8) et la table des caractères (tableau 9) pour le groupe ponctuel D_{4h}. Ces définitions diffèrent de celles d'autres auteurs. Par exemple on retrouve bien les résultats de NARAYANAN (45) et des auteurs qui s'en sont inspirés si l'on tient compte que notre B_{1g}(Γ_3) correspond à leur B_{2g} et vice versa. Il en est de même pour B_{1u} et B_{2u}.

CHAPITTR VII

Interprétation des mesures

Nous allons maintenant appliquer les résultats de ces différents calculs à l'étude des bandes obtenues au chapitre II. Par ailleurs, les mesures effectuées en réflexion infrarouge et diffusion Raman montrent qu'il existe des bandes (ou raies en Raman) provenant de processus de combinaisons. Nous appliquerons aussi les calculs précédents à l'étude de ces résultats. Il s'agit principalement ici d'une part, de chercher à déterminer la provenance de ces bandes (ou raies), d'autre part, de discuter, dans les cas où les mesures ont été faites, du comportement du spectre lorsque la température varie.

Auparavant, il est nécessaire de rappeler quelques résultats concernant le fluorure de magnésium. Nous avons porté dans l'appendice V quelques propriétés physiques.

1º) Le spectre de réflexion infrarouge a été étudié par BARKER (47) et simultanément par LALAUZE (48). Les courbes de réflexion sont données par les figures 38 et 45. Les fréquences de modes actifs, déterminées par BARKER sont données dans le tableau 19.

TABLEAU 19

	$\vec{E} // \vec{C}$		$\vec{E} \perp \vec{C}$					
Modes	Γ_7		Γ_{10}^1		Γ_{10}^2		Γ_{10}^3	
300°K	T	L	T	L	T	L	T	L
cm^{-1}	399	625	247	303	410	415	450	617
$\omega \times 10^{13}$	7.52	11.73	4.66	5.71	7.725	7.825	8.48	11.67

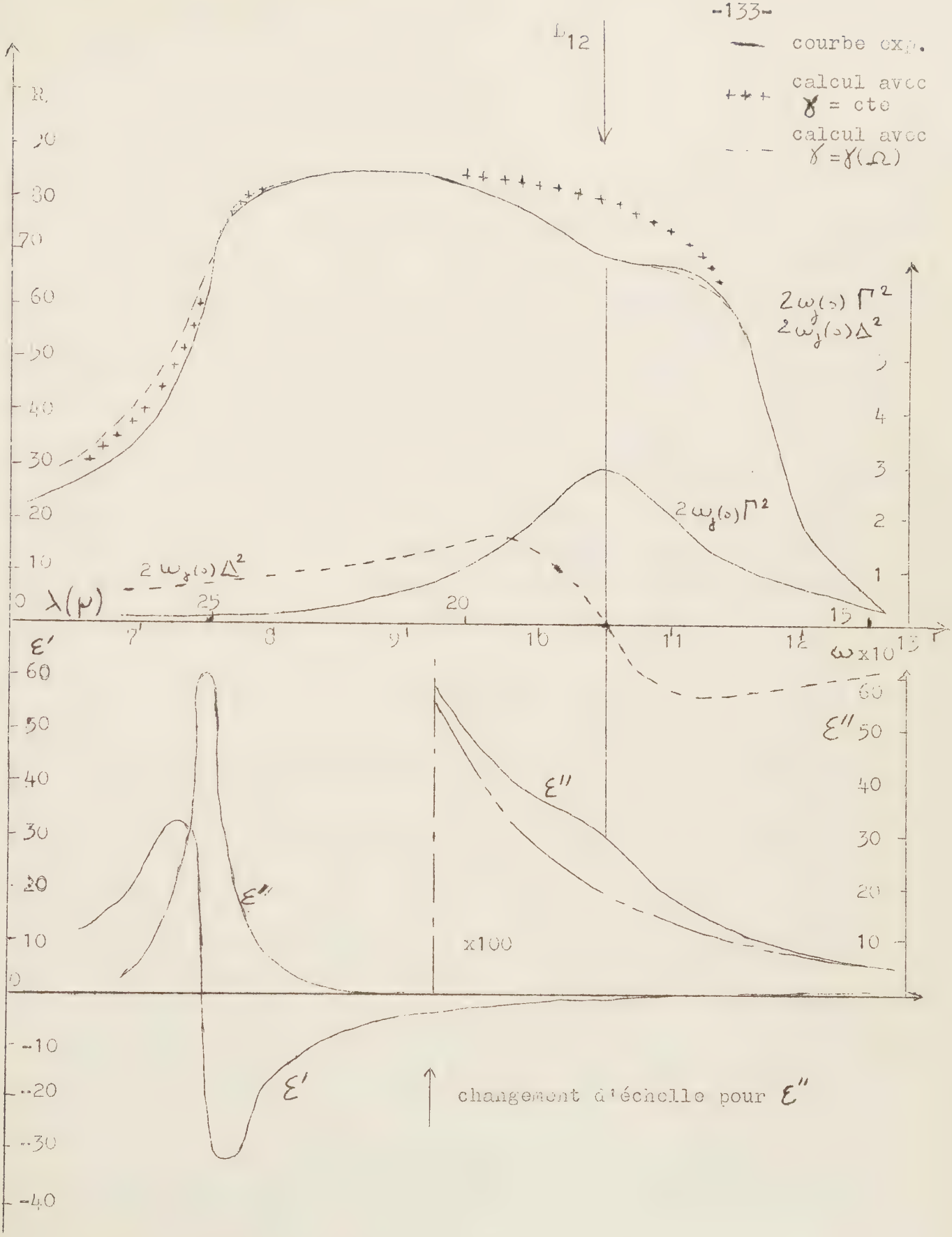


Fig 38 Facteur de réflexion du F_2Mg

300°K $\vec{E} // \vec{C}$ (courbe exp. d'aprés BARKER)

T = Transverse L = Longitudinal

Ces valeurs sont données à une précision relative de 1%

Si on analyse les courbes de réflexion on voit qu'il existe des "creux" ou des aplatissements. Par exemple, pour le spectre de réflexion avec une polarisation parallèle à l'axe on voit nettement un creux autour de 17.99 μ (fig. 38). On peut en déterminer d'autres pour la polarisation perpendiculaire à l'axe. Si on examine les spectres de cristaux ayant la même symétrie que le F_2Mg, on trouve en général le même type de creux placé dans les mêmes zones : F_2Zn(47), Ti O_2(49) par exemple. Il est donc fort probable que ces creux soient dus à des combinaisons de phonons. Compte tenu de cela nous obtenons au total 3 bandes supplémentaires dont la position n'est déterminée qu'à 2 ou 3% près (tableau 20).

TABLEAU 20

	$\vec{E} \parallel \vec{C}$	$\vec{E} \perp \vec{C}$	
300°K	B_{12}	B_{13}	B_{14}
$\lambda(\mu)$	17.99	18.44	36,5
$\omega \times 10^{13}$	10.48	10,21	5,16

De plus nous rappelons dans le tableau 21 la position des bandes à étudier obtenues au chapitre II à 300°K.

TABLEAU 21

300°K	$\vec{E} // \vec{C}$			$\vec{E} \perp \vec{C}$				
	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7	B_8
$\lambda(\mu)$	10,90	10,66	9,92	12,76	12,40	12,20	11,67	11,55
$\omega \times 10^{13}$	17,18	17,67	18,98	14,76	15,19	15,41	16,15	16,31

2°) La diffusion Raman a été étudiée par KRISHNAN et KATIYAR (50) puis par RUSSEL et KRISHNAN (51) puis enfin d'une manière très systématique par PORTO et al. (52). L'attribution des raies de diffusion Raman a été assez difficile (voir tableau 22). Il semble cependant que la dernière attribution soit la bonne. Elle a d'ailleurs été vérifiée directement par nous-mêmes, par la diffusion des neutrons (chapitre V) pour B_{2g} (92 cm^{-1}).

TABLEAU 22

300°K	Γ_3 (B_{1g})	Γ_4 (B_{2g})	Γ_1 (A_{1g})	Γ_5 (E_g)	Non attribuées
K. et K. (50) (cm^{-1})	405	73	295	154	90 165 560
R. et K. (51) (cm^{-1})	Γ_{3-4} (B_g)	Γ_{3-4} (B_g)	Γ_1 (A_{1g})	Γ_5 (E_g)	
	157	72	405	294	
	Γ_3 (E_{1g})	Γ_4 (B_{2g})	Γ_1 (A_{1g})	Γ_5 (E_g)	
P. et al. (52) (cm^{-1})	515	92	410	295	
$\omega \times 10^{13}$	9.70	1,73	7.725	5.56	

On voit que trois raies de diffusion Raman obtenues la première fois (50) et une la seconde fois (51) n'ont pas été expliquées (Tableau 23) et constituent très probablement des raies de diffusion Raman du 2ème ordre.

TABLEAU 23

300°K	R_1	R_2	R_3	R_4
Cm^{-1}	73	157	165	560
ω $x10^{13}$	1,356	2,957	3,108	1,055

A°) ORIGINE DES BANDES (ou RAIES)

La susceptibilité électrique étant supposé connue nous pouvons calculer la constante diélectique:

$$\varepsilon_{\mu\nu}(\Omega,T) = \varepsilon_0 + 4\pi\chi_{\mu\nu}(\Omega,T) \qquad (7,1)$$

où Ω est la fréquence du rayonnement et T la température. Il nosuffit d'étudier le cristal que suivant les directions de symétrie. Aussi, en lumière polarisée, dans le cas du F_2Mg, ne considérorons-nous que les valeurs de (7,1) calculées pour des directions parallèle et perpendicu- à l'axe. $\chi_{\mu\nu}$ est alors symétrique ($\mu=\nu$) et ν prend deux valeurs différentes: ($//$ et $\perp$). On pose: $\varepsilon_\nu = \varepsilon'_\nu + i\,\varepsilon''_\nu$ (7,2)

où ε'_ν et ε''_ν sont les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique et

$$\sqrt{\varepsilon_\nu} = n_\nu + i\,k_\nu$$

Alors

$$n_\nu = \frac{\varepsilon''_\nu}{\sqrt{2}\left(-\varepsilon'_\nu + \sqrt{\varepsilon'^2_\nu + \varepsilon''^2_\nu}\right)} \quad \text{et} \quad k_\nu = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\varepsilon'_\nu + \sqrt{\varepsilon'^2_\nu + \varepsilon''^2_\nu}\right)$$

et on obtient le coefficient de réflexion (ici R = ρ suivant les définitions du chapitre II).

$$R_\nu = \frac{(n_\nu - 1)^2 + k_\nu^2}{(n_\nu + 1)^2 + k_\nu^2} \qquad (7,3)$$

et le coefficient d'absorption

$$\alpha_\nu = \frac{2\Omega k_\nu}{c} \qquad (7,4)$$

où c est la vitesse de la lumière.
Rappelons l'expression trouvée pour la susceptibilité électrique (4,28).

$$\chi(\Omega,T) = \frac{1}{\hbar}\sum_{\gamma} \frac{2\,\omega_\gamma^0(\vec{0})\left|M_{\nu\gamma}(\vec{0})\right|^2}{\omega_\gamma^{0\,2}(\vec{0}) - \Omega^2 + 2\omega_\gamma^0(\vec{0})\left[\Delta_{\gamma\gamma}(\Omega) - i\Gamma_{\gamma\gamma}(\Omega)\right]} \qquad (7,5)$$

Si l'on recherche la façon dont varie la quantité $\Delta - i\Gamma$ on voit que la partie imaginaire de celle-ci présente des maxima chaque fois que, pour une fréquence donnée il existe des modes de fréquence $\omega_\gamma(\vec{k})$ et $\omega_{\gamma'}(\vec{k})$ tel que $\Omega = \omega_\gamma(\vec{k}) \pm \omega_{\gamma'}(\vec{k})$. Ces maxima seront d'autant plus intenses que les modes seront de grande densité;(il faut de plus que de telles combinaisons soient permises par la symétrie). Ces maxima de Γ entraineront des maxima pour ε'' et donc des maxima d'absorption, c'est à dire d'une part un "creux"dans la bande réflexion et des "bosses"

pour le coefficient d'absorption.

Connaissant les fréquences pour certains points de haute symétrie où la densité de mode est généralement la plus élevée et les types de combinaisons qui seront actives (chapitre V et VI) nous cherchons quels sont les modes dont l'addition ou la différence des fréquences a la même valeur que la fréquence d'une des bandes d'absorption obtenues.

Nous n'avons pas au cours de ce travail considéré la théorie de la diffusion Raman : le calcul montre qu'il peut exister un spectre Raman de 2è ordre où les changements de fréquences sont égaux à la somme ou à la différence de fréquences des modes du réseau. Nous chercherons donc aussi les combinaisons possibles pour les 4 raies Raman obtenues et inexpliquées.

Les fréquences que nous avons utilisées pour ces combinaisons sont données dans le tableau 24. Elles ont des origines différentes : pour les modes du point Γ nous avons adopté les valeurs expérimentales obtenues soit en réflexion infrarouge (tableau 19) soit en diffusion Raman (tableau 22 ; ref (52)) soit encore par diffusion de neutrons (tableau 5). Pour la fréquence du mode Γ_9^2 inconnu, nous avons préféré utiliser la valeur obtenue par nos calculs, ceux-ci donnant actuellement en général, un meilleur accord avec l'expérience que ceux de KATIYAR et KRISHNAN (voir appendice IV). Pour les modes des points A et M nous avons utilisé les valeurs données par KATIYA et KRISHNAN, qui, comme nous l'avons déjà dit au chapitre V sont en général en assez bon accord avec l'expérience (sauf pour M_2^1 où l'écart est important et où nous avons adopté la valeur donnée par les neutrons).

TABLEAU 24

$\omega \times 10^{13}$ s-1	POINT Γ		POINT Δ		POINT M	
	Γ_1	7.725	Δ_1^1	6.450	M_1^1	2.540
	Γ_2	6.140	Δ_1^2	7.80	M_1^2	3.922
	Γ_3	9.700	Δ_1^3	9.875	M_1^3	4.67
	Γ_4	1.730	Δ_2^1	4.10	M_1^4	7.220
	Γ_5	5.560	Δ_3^1	4.30	M_1^5	8.49
	Γ_7^1	7.520	Δ_3^2	7.275	M_1^6	10.70
type de	Γ_7^2	11.73	Δ_4^1	3.550	M_2^1	2.82
symétrie des	Γ_9^1	3.96	Δ_4^2	4.450	M_2^2	6.740
modes	Γ_9^2	7.50	Δ_4^3	8.250	M_2^3	8.320
	Γ_{10}^1	4.66				
	Γ_{10}^2	5.71				
	Γ_{10}^3	7.725				
	Γ_{10}^4	7.825				
	Γ_{10}^5	8.48				
	Γ_{10}^6	11.62				

Les valeurs infrarouge et Raman sont connues à 1% près environ. Les autres valeurs obtenues par le calcul et les neutrons sont certainement moins précises. Les fréquences des bandes obtenues en transmission sont connues pour les plus précises à moins de 1% près. En réflexion la précision est beaucoup plus faible et ne dépasse pas 3%.

Nous avons recherché systématiquement toutes les combinaisons des fréquences du tableau 24 qui fournissent les valeurs des bandes I R et raies Raman données par les tableaux 20, 21 et 23 à 5%. Les résultats sont donnés dans le tableau 25, où après avoir éliminé les combinaisons interdites par la symétrie (chapitre VI), nous avons selectionné celles qui donnent le meilleur accord. Nous avons tenu compte de la précision avec laquelle sont connues les fréquences combinées et les fréquences des bandes correspondantes. Ces résultats sont donnés pour les valeurs des fréquences à 300ºK, puisque les fréquences des modes ne sont connues qu'à cette température.

On remarque que parmi les bandes dont la position est assez bien connue B_1, B_3, et dans une certaine mesure B_7, l'accord est très bon ($<1\%$) alors que pour d'autres, B_2 B_8; celui-ci est un peu moins bon ($<2\%$). Pour les bandes obtenues en réflexion, B_{12}, B_{13}, B_{14} l'accord est bon. Enfin pour le groupe B_4, B_5, B_6 il est probable que c'est l'ensemble des combinaisons indiquées qui intervient.

Pour la diffusion Raman du 2ème ordre l'accord en général est très bon.

Il est tout de même remarquable que pour le très grand nombre (177 on ne comptant que les additions) de combinaisons possibles, il n'y en ait dans chaque cas que quelques unes (ou même, une seule ou aucune) qui "marchent". Cela vient à l'appui des résultats que nous avons donnés. Mais il est évident, que tant que l'on ne connaîtra pas les densités des modes que l'on combine, ces résultats ne seront que ceux qui paraissent les plus probables. Or ce calcul serait dans notre cas un travail considérable. Néanmoins le fait

TABLEAU 25

Dans les deux dernières colonnes, pour chaque combinaison, le 1er chiffre est la fréquence ($\times 10^{13}$) et le 2ème la valeur correspondante en cm^{-1}.

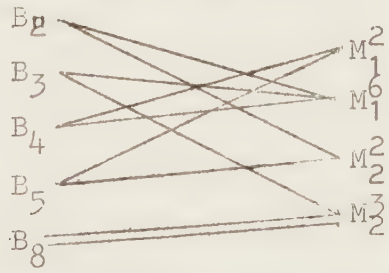
Bandes ou raies	Type de combinaison	[illegible] combinées	Fréquences calculées	Fréquences mesurées
B_1	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_9^2$	9,7 + 7,50	17,20	17,28
			913	916
B_2	$M_1^6 \otimes M_2^2$	10,70 + 6,74	17,44	17,67
			926	937
B_3	$M_1^6 \otimes M_2^3$	10,70 + 8,32	19,02	18,98
			1010	1005
B_4	$\Gamma_2 \otimes \Gamma_{10}^5$	6,14 + 8,48	14,62	
			778	
	$A_1^1 \otimes A_4^3$	6,45 + 8,25	14,70	14,76
			781	784
	$M_1^2 \otimes M_1^6$	3,922 + 10,70	14,62	
			778	

E_5	$A_1^2 \otimes A_3^2$	7,80 + 7,275	15,08	
			800	15,19
	$M_2^2 \otimes M_2^3$	6,74 + 8,32	15,06	808
			799	
E_6	$\Gamma_1 \otimes \Gamma_{10}^3$	7,725 + 7,725	15,45	
			820	
	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_{10}^2$	9,70 + 5,71	15,41	15,41
			819	819
	$M_1^3 \otimes M_1^6$	4,67 + 10,70	15,37	
			816	
E_7	$\Gamma_1 \otimes \Gamma_{10}^5$	7,725 + 8,48	16,20	
			860	16,15
	$A_1^2 \otimes A_4^3$	7,8 + 8,25	16,05	858
			852	

B_8	$M_2^3 \otimes M_2^3$	8,32 + 8,32	16,64	16,31
			884	865
B_{12}	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_{10}^1$	5,56 + 4,66	10,22	
			543	10,48
	$M_1^2 \otimes M_2^2$	3,922 + 6,74	10,66	556
			566	
B_{13}	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_{10}^5$	1,73 + 8,48	10,21	10,21
			542	542
B_{14}	$M_1^1 \otimes M_1^1$	2,54 + 2,54	5,08	5,16
			270	274
R_1	$A_1^2 \otimes A_1^1$	7,80 - 6,45	1,350	1,356
			71,7	72
R_2	$A_3^2 \otimes A_3^1$	7,275 - 4,3	2,975	2,957
			157,8	157
R_3	$\Gamma_{10}^6 \otimes \Gamma_{10}^5$	11,62 - 8,48	3,140	3,108
			166,8	165

R_4	$A_1^1 \otimes A_2^1$	6,45 + 4,10	10,55	10,55
			560	560

que les processus indiqués soient permis et que les fréquences combinées correspondent à des points de grande symétrie (en particulier la plus part des points correspondent à des tangentes horizontales pour les courbes de dispersion ce qui semblerait indiquer une forte densité) permet de penser que les processus qui interviennent réellement (sauf peut être pour B_2 et B_8) sont bien ceux indiqués dans le tableau 25. Pour les bandes B_2 et B_8 il est nécessaire de calculer les fréquences pour d'autres points de la lère zone Brillouin. Enfin puisqu'il n'est pas possible d'avoir une preuve directe des résultats que nous fournissons, on peut rechercher si ceux-ci n'entrainent pas de contraditions avec d'autres résultats expérimentaux. En particulier, en supposant les interprétations du tableau 25 correctes, on remarque que plusieurs combinaisons utilisent des modes communs. Par exemple B_2, B_3, B_4, B_5, B_8 proviennent des modes M_j^i suivant les relations indiquées ci-dessous :



Aussi les variations avec la température des fréquences de ces bandes ne seront pas indépendantes : il doit exister certaines corrélations entre elles.

Les variations de B_2, B_3, B_8 peuvent être connues avec une bonne précision (7% à l'aide des figures 26 et 27. Pour

B_4 et B_5 on peut seulement définir une valeur moyenne(de 10 à 15%) à partir du tableau 4.

Les résultats pour $\frac{d\lambda}{dT}$ et $\frac{d\omega}{dT}$ sont donnés dans le tableau ci-dessous (où nous avons aussi porté B_7).

BANDES (300ºK)	B_2	B_3	B_4	B_5	B_7	B_8	
$\frac{d\lambda}{dT}$	0,0013	0,0017	0,0034	0,0018	0,0015	0,0012	$\mu/d^{\circ-1}$
$\frac{d\omega}{dT}$	-2,145	-3,21	-3,94	-2,195	-2,08	-1,692	$s^{-1}d^{-1}$ $\times 10^{10}$

On peut alors à l'aide des relations entre les B_ν et M_i^γ déterminer les variations de fréquence des modes M qui entrainent les variations de fréquence des B_ν. On trouve que B_2 est incompatible avec les autres; B_2 devrait varier de 2,985 au lieu de 2,150 soit près de 40% en plus. Par contre les variations de B_3, B_4, B_5, B_8 sont compatibles.

Profitons de ces calculs pour obtenir, la valeur de $\frac{1}{\omega_\nu}\frac{d\omega_\nu}{dT}$ et remarquer qu'il n'est pas possible de supposer que la constante de Gruneïsen est la même pour tous les modes.

Ces résultats confirment que pour expliquer B_2 il est nécessaire de connaître les fréquences d'autres points de la zone Brillouin. Par contre les interprétations

pour les autres bandes sont possibles et très probalement exactes.

B) CALCUL DE R et α. VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

1º) Conditions des calculs et résultats

Les formules que nous avons trouvées donnent une indication précise de la façon dont doivent varier les propriétés du système lorsque la température varie. Il était intéressant de rechercher si ces expressions, dans la limite des hypothèses simplificatrices que nous serons amenés à faire, permettent de retrouver les résultats expérimentaux.
Considérons la formule (7,5) :

- Les quantités $|M_{\gamma\gamma}(\vec{0})|^2$ étant inconnues ainsi que $\omega_j^0(\vec{0})$ fréquence du cristal non perturbé, nous poserons afin d'utiliser directement les résultats expérimentaux que :

$$\omega_j^0(\vec{0})\,|M_{\gamma\gamma}(\vec{0})|^2 = \omega_j(\vec{0})\,W_{\gamma j}$$

où $W_{\gamma\gamma}$ et ω_j sont des paramètres à adapter. $\omega_j(\vec{0})$ est la fréquence de vibration du mode dispersif j à la température considérée. Cette fréquence est telle que (Voir équ.(4,26) et(4,27)) :

$$\omega_j^2(\vec{0}) = \omega_j^{0\,2}(\vec{0}) + 2\,\omega_j^0(\vec{0})\,\Delta_{jj}(T)$$

où $\Delta_{\delta\delta}(T)$ est la partie de la self-énergie $\sum_{\delta\delta}(\vec{0}, \Omega+i\varepsilon, T)$ (V. 4,26) qui est indépendante de la fréquence et représente l'effet des contraintes thermiques.

- Nous pourrons donc ajuster $W_{\gamma\delta}$ et $\omega_\delta(\vec{0})$ en réflexion à 300°K. Pour la transmission, à différentes températures, nous conserverons les valeurs de $\omega_\delta(\vec{0})$ et de $W_{\gamma\delta}$ obtenues . En effet, en transmission, nous sommes loin des fréquences principales de dispersion et une petite variation de leur valeur, lorsque T varie, n'influe pas sur les résultats. De plus, par hypothese, le produit $\omega_\delta(\vec{0}) W_{\gamma\delta}$ est indépendant de la température.

- Nous avons donc adopté pour $\chi_\gamma(\Omega, T)$ la forme suivante :

$$\chi_\gamma(\Omega,T) = \sum_\delta \frac{2\,\omega_\delta(\vec{0}) W_{\gamma\delta}}{\omega_\delta^2(0) - \Omega^2 + 2\,\omega_\delta(0) \sum'_{\delta\delta}(0, \Omega+i\varepsilon, T')} \qquad (7,6)$$

$\sum'_{\delta\delta}$ est égal à $\sum_{\delta\delta}$ diminué de la partie réelle $\Delta_{\delta\delta}$ indépendante de Ω .

- Afin de rendre les formules utilisables nous avons été amenés (chap.IV) à mettre $\sum'_{\delta\delta}(\vec{0}, \Omega+i\varepsilon, T)$ sous la forme

$$\sum'_{\delta\delta}(\vec{0}, \Omega+i\varepsilon, T) = \sum^{(1)}_{\delta\delta}(\vec{0}, \Omega+i\varepsilon, T) + \sum^{(2)}_{\delta\delta}(\vec{0}, \Omega+i\varepsilon, T) \qquad (7,7)$$

Où $\sum^{(2)}_{\delta\delta}(\vec{0}, \Omega+i\varepsilon, T)$ provient de la somme dans (4,26) des termes fournissant les bandes que nous désirons étudier et $\sum^{(1)}_{\delta\delta}(\vec{0}, \Omega+i\varepsilon, T)$ est la somme du reste.

$\sum^{(1)}_{\delta\gamma}$ constituera donc un fond continu et $\sum^{(2)}_{\delta\gamma}$ entrainera des maxima correspondants aux bandes.

- Nous avons adopté pour $\sum^{(2)}_{\delta\delta}(\vec{0}, \Omega+i\varepsilon, T)$ une expression de la forme (voir (4,30)) :

$$\sum_{\delta\delta}^{(2)}(\vec{0},\Omega+i\varepsilon,T) = -\sum_{\nu}\frac{2D_\nu\left(n_1(T)+n_2(T)+1\right)}{\omega_\nu^2-\Omega^2-2i\Omega Q_\nu} \qquad (7,8)$$

où ω_ν est la fréquence des bandes trouvées expérimentalement telle que $\omega_\nu = \omega_1 + \omega_2$ où ω_1, ω_2 et n_1, n_2 sont les fréquences et nombres d'occupation des modes que l'on combine.
D_ν et Q_ν sont des paramètres à ajuster dans lesquels s'introduisent à la fois les termes du 3ème ordre de l'énergie potentielle et la densité des modes.
On déduit les valeurs de R et α en utilisant (7,1) (7,3) et (7,4) avec $\varepsilon_0 = 1,9$.

- Il est évident que l'on peut en multipliant le nombre de termes de (7,8) (en supposant l'existence de bandes faibles non visibles)retrouver n'importe quel résultat expérimental, mais nous avons introduit seulement un nombre de termes égal au nombre de bandes trouvées expérimentalement. La densité des modes n'ayant certainement pas une forme "lorentzienne" il y aura sûrement un décalage entre les calculs et l'expérience, du moins dans la forme des bandes.

- L'originalité de cette méthode est d'avoir une formule qui nous permet de retrouver les résultats expérimentaux à toutes les températures, en introduisant un nombre minimum de paramètres à ajuster : 2 par bande, 3 pour le fond continu. Nous avons en effet adopté pour simplifier les valeurs $\omega_1 = \omega_2 = \frac{\omega_\nu}{2}$ pour lesquelles la variation de $(1 + n_1 + n_2)$ est minimum. Nous n'avons pas eu d'écarts assez notables pour qu'il soit nécessaire d'introduire ω_1 très différent de ω_2 afin d'augmenter cette variation et la plus part des combinaisons sont obtenues avec des fréquences assez proches. Si la méthode était très précise

en comparant les valeurs calculées pour différents couples de valeur de ω_1 et ω_2 tels que $\omega_1 + \omega_2 = \omega_\nu$, avec les valeurs expérimentales, on pourrait déterminer l'ordre de grandeur de ω_1 et ω_2 . Mais nous verrons que des phénomènes secondaires enlèvent toute valeur à un tel procédé.

- Les calculs d'ajustement ont été effectués à l'aide d'une calculatrice I.B.M. 1 620. Etant donné le nombre de paramètres assez élevés, nous avons renoncé à utiliser une méthode de moindre carré et c'est par essais successifs que nous avons ajusté les courbes. Nous avons en général arrêté les calculs lorsque les résultats théoriques et expérimentaux correspondaient sur l'ensemble des spectres, et cela à différentes tempèratures avec les mêmes paramètres*, à environ une erreur relative de 2%.

- Nous avons calculé le coefficient de réflexion seulement suivant une polarisation parallèle à l'axe où apparait une bande importante. Ces calculs ont déjà été effectués par BARKER avec un amortissement constant. Il était nécessaire de voir si l'introduction d'un amortissement dépendant de la fréquence ne modifiait pas les paramètres donnés par BARKER. Pour la polarisation perpendiculaire à l'axe, où il n'y a pas de bandes importantes et où les calculs avec un amortissement constant donnent de bons résultats, nous avons adopté directement les valeurs données par BARKER (47).

Les résultats sont donnés par les figures 38, pour la réflexion et 39 à 44 pour la transmission. Les valeurs des paramètres sont données dans les tableaux 26,27 et 28.

- En réflexion nous avons pris pour $\sum_{\delta\delta}^{(1)}(0, \Omega+i\varepsilon, T)$ la forme :

$$\sum_{\delta\delta}^{(1)}(\vec{0}, \Omega+i\varepsilon, T) = -i\gamma\Omega\,\omega_\delta(\vec{0})$$

* en transmission

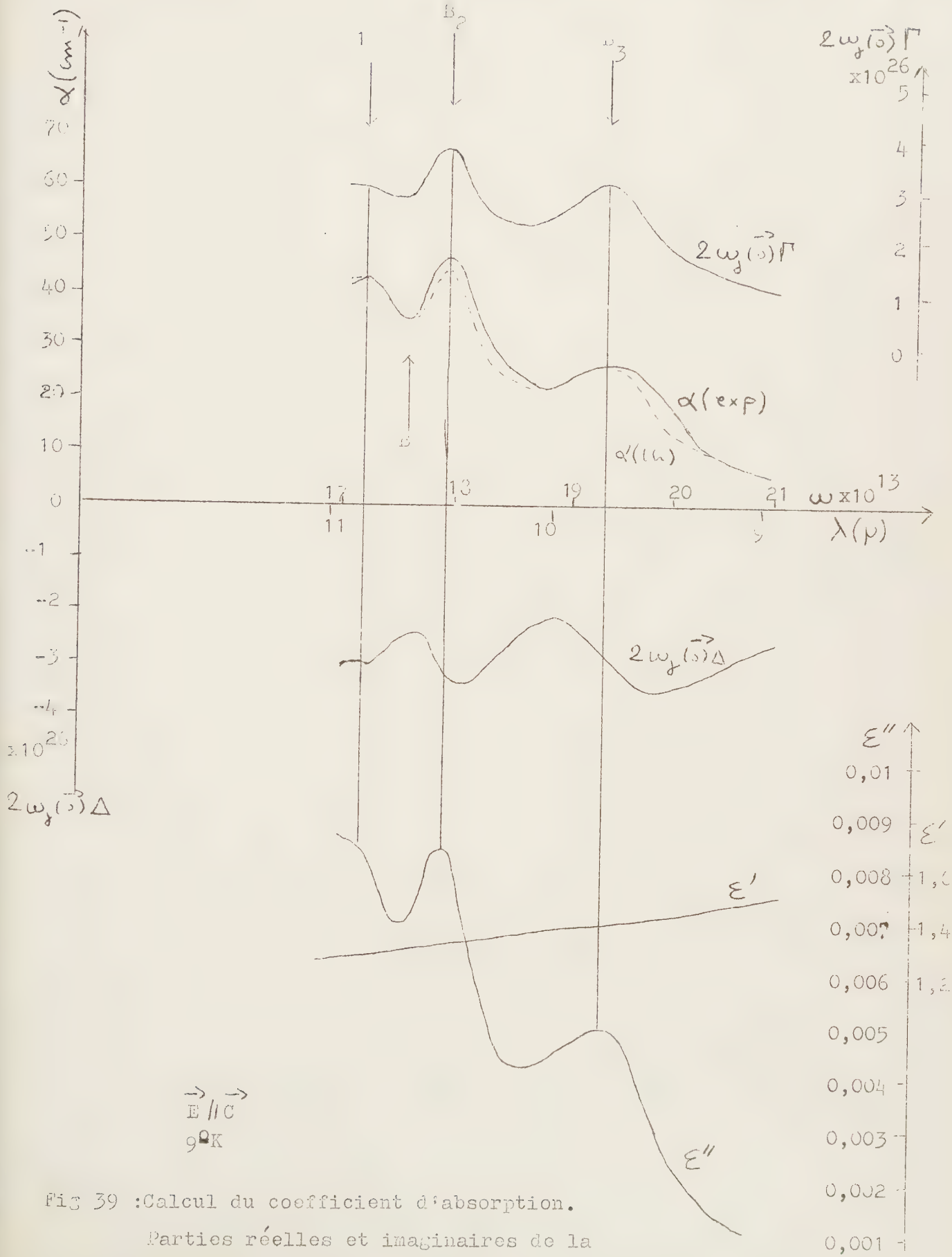


Fig 39 :Calcul du coefficient d'absorption.
Parties réelles et imaginaires de la self-énergie et de la constante diélectrique.

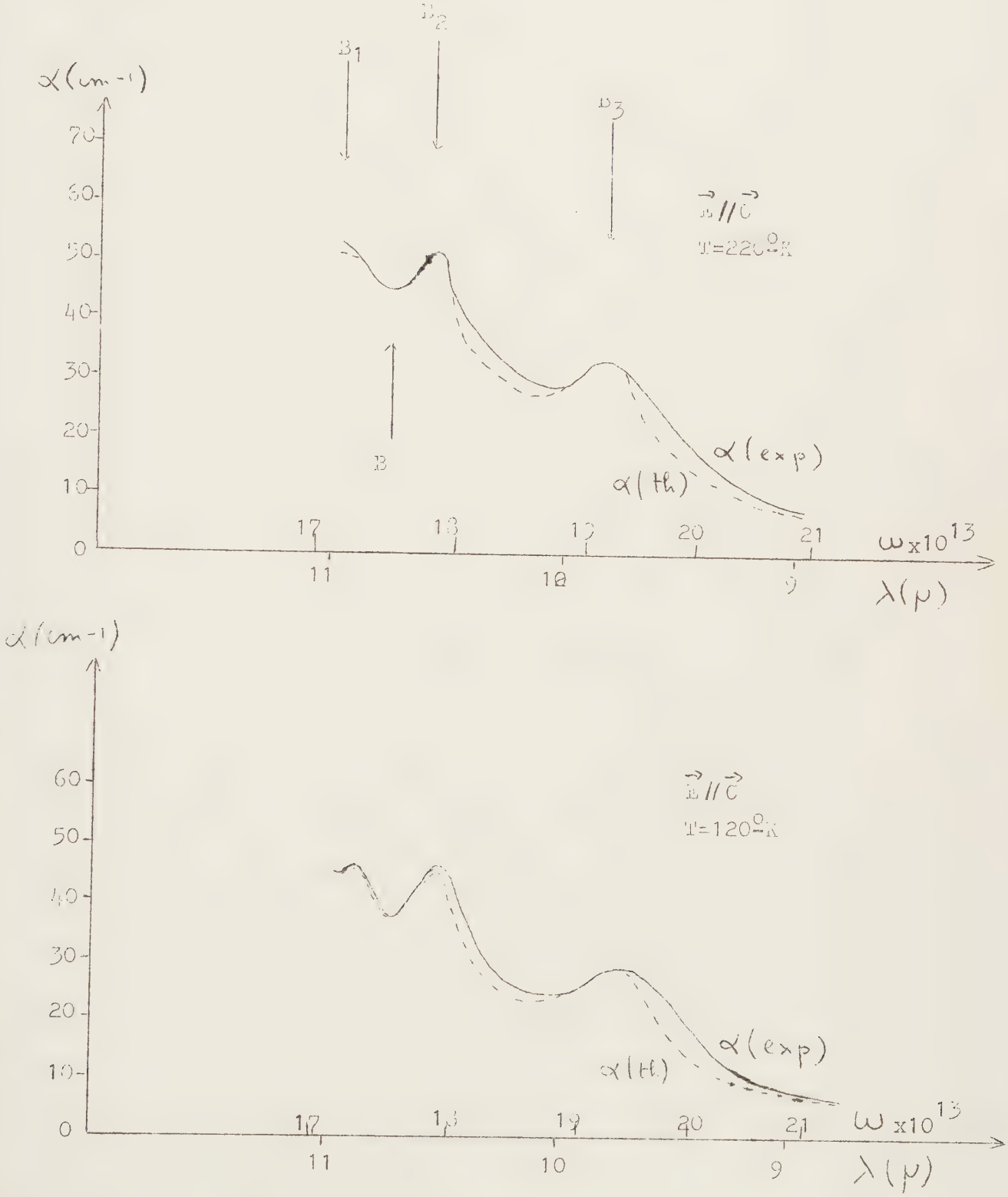


Fig.40 : Calcul du coefficient d'absorption.

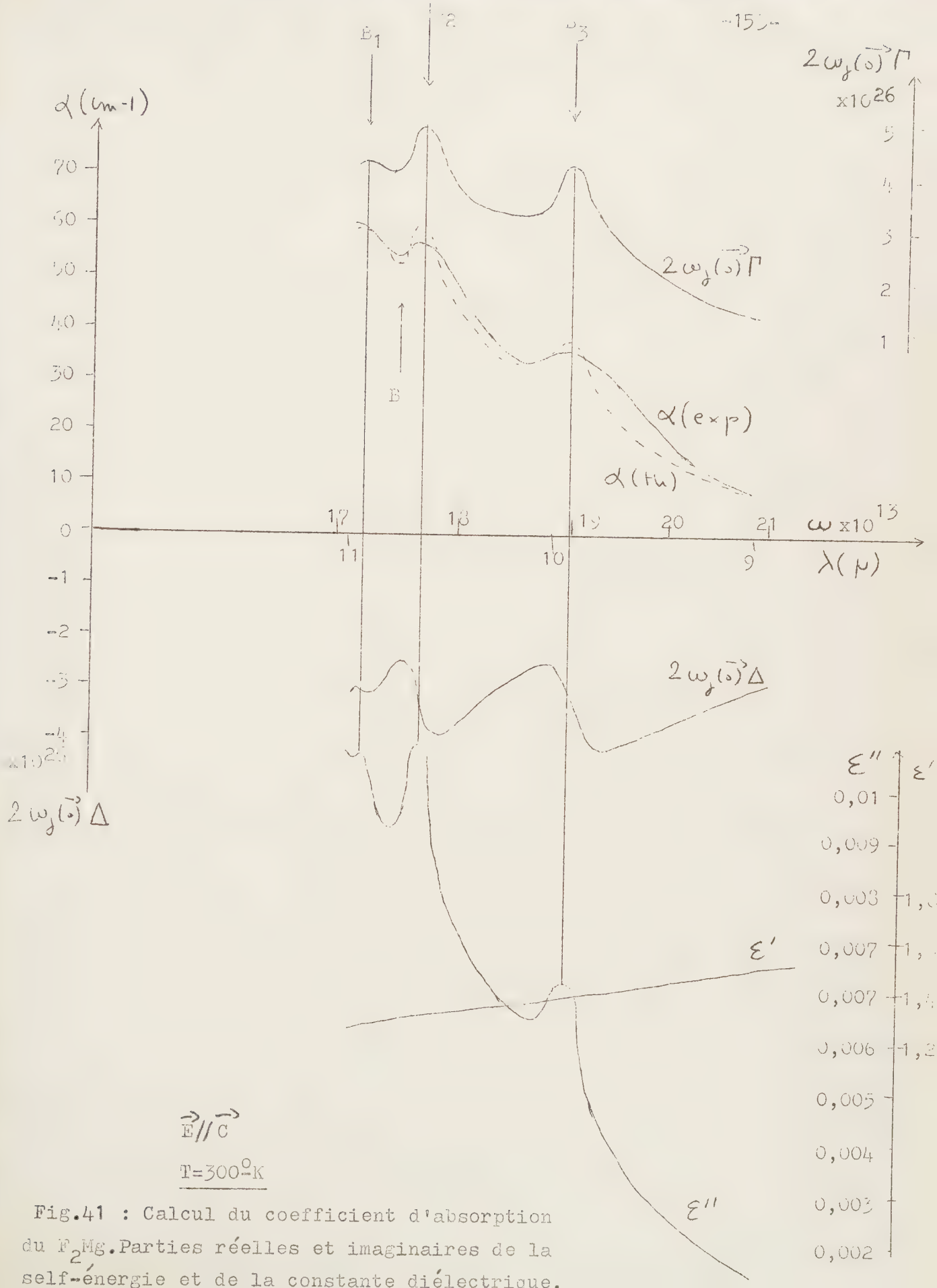


Fig.41 : Calcul du coefficient d'absorption du F_2Mg. Parties réelles et imaginaires de la self-énergie et de la constante diélectrique.

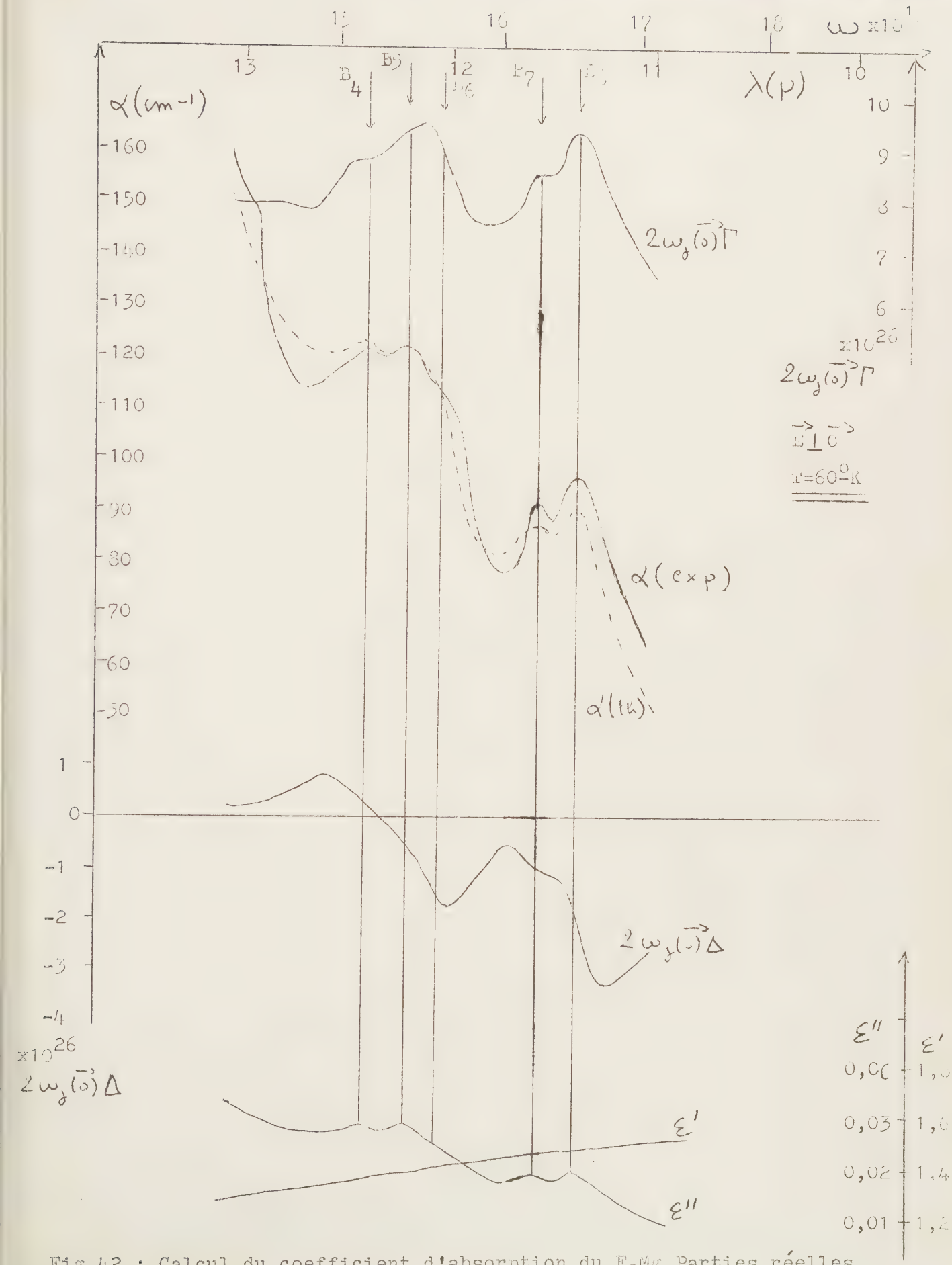
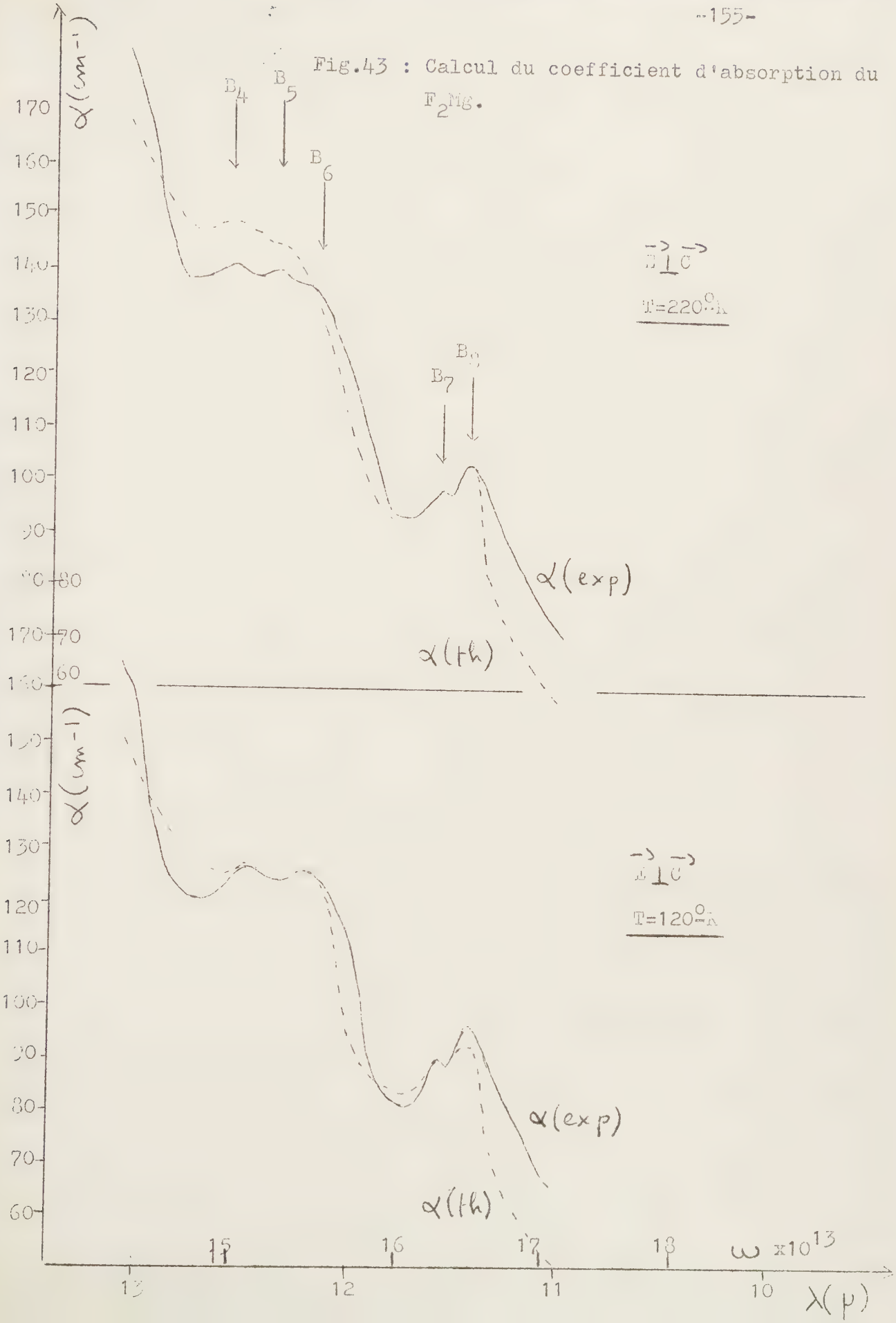


Fig.42 : Calcul du coefficient d'absorption du F_2Mg.Parties réelles

Fig.43 : Calcul du coefficient d'absorption du F_2Mg.



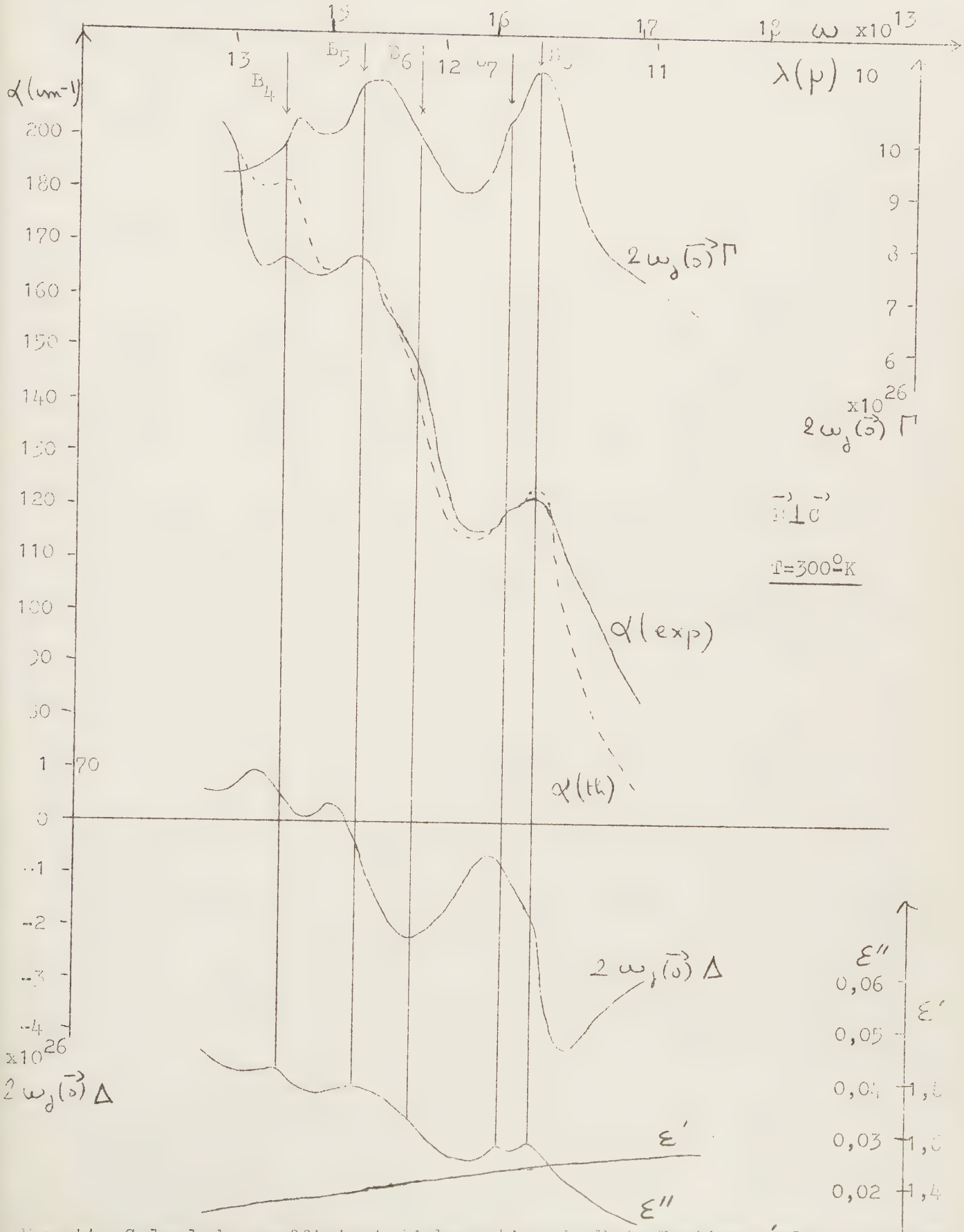


Fig. 44 :Calcul du coefficient d'absorption du F_2Mg. Parties réelles et imaginaires de la self-énergie et de la constante diélectrique.

Ceci revient donc à adopter un amortissement indépendant de la fréquence, mais avec un maximum pour ω_ν provenant de $\sum_{\delta\delta}^{(2)}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon, T)$ de la forme (7,8).

La courbe de réflexion calculée est en très bon accord avec les résultats expérimentaux (fig.38).

Nous avons aussi porté sur la figure 38 le résultat obtenu avec seulement un amortissement constant (sans bande). BARKER trouve aussi un bon résultat avec l'expérience en introduisant un "mode faiblement interdit" ce qui revient à introduire une bande de combinaison.

C'est certainement pour cela que nous trouvons les mêmes valeurs pour W_j et $\omega_\gamma(\vec{0})$. Cependant l'introduction d'une bande "faiblement interdite" revient à introduire une bande de combinaison provenant des termes du 2è ordre dans le moment dipolaire. Or ces processus sont négligeables près de $\omega_\gamma(\vec{0})$, dans le cas des cristaux ioniques.

TABLEAU 26

$(\vec{E} // \vec{C})$

Mode dispersif Γ_7			B_{12}		
γ	W_{Γ_7}	$\omega_{\Gamma_7}(\vec{0}) \times 10^{13}$	D_{12}	ϱ_{12}	$\omega_{12} \times 10^{13}$
4.10^{-2}	8.10^{12}	7.52	9.10^{10}	8.10^{10}	10,48
BARKER :					
4.810^{-2}	8.10^{12}	7.52			

- Pour le coefficient d'absorption nous avons donné les résultats pour 4 températures suivant chaque polarisation figs.39 à 44. Nous avons porté pour les deux températures extrêmes les valeurs des parties réelles et imaginaires ε' et ε'' de la constante diélectrique ainsi que les parties réelles $(\times 2\omega_j(\vec{0})) : 2\omega_j(\vec{0})\Delta$ et imaginaires $(\times 2\omega_j(\vec{0})) : 2\omega_j(\vec{0})\Gamma$ de la self énergie $(\times 2\ \omega_j(\vec{0})) : \omega_j(0)\Sigma'_{ij}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon, T)$. Le fond continu a été pris de la forme (7,8) et il a été adapté à chaque température afin que les résultats soient le plus en accord avec l'expérience. Les valeurs des différents coefficients sont données dans les tableaux 27 et 28.

L'accord est en général bon si l'on remarque que ce sont les mêmes paramètres qui interviennent pour les températures aussi différentes que 9ºK et 300ºK.
(Pour la polarisation perpendiculaire à l'axe nous avons adapté nos calculs à 60ºK, où les résultats experimentaux semblent être plus précis que ceux obtenues à 9ºK).

TABLEAU 27

Les valeurs de W_j et $\omega_j(\vec{0})$ sont celles données dans le tableau 26.

$\vec{E} \parallel \vec{C}$					
B_1		B_2		B_3	
D_1	Q_1	D_2	Q_2	D_3	Q_3
0.710^{12}	0.510^{12}	1.0510^{13}	1.210	4.310^{13}	3.910^{12}

T	Fond Continu.		
	$D_{f.c}$	$Q_{f.c.}$	$\omega_{fc}\ 10^{13}$
9ºK	1.9410^{15}	3.010^{13}	13.
120ºK	1.810^{15}	"	13.2
220ºK	1.5510^{15}	"	13.6
300ºK	1.310^{15}	"	14.

TABLEAU 28

$\vec{E} \perp \vec{C}$

Nous avons utilisé directement pour W_j et $\omega_j(0)$ les valeurs données par BARKER (47)

B_4		B_5		B_6		B_7		B_8	
D_4	Q_4	D_5	Q_5	D_6	Q_6	D_7	Q_7	D_8	Q_8
0.85 $10.^{13}$	1.6 10^{12}	1.1 10^{14}	1.6 10^{12}	1.4 10^{13}	1.6 10^{12}	0.8 10^{13}	1.2 10^{12}	2.2 10^{13}	1.4 10^{12}

T	Fond continu		
	D_{fc}	Q_{fc}	$\omega_{fc} \times 10^{13}$
60°K	$7.7.10^{15}$	$1.5\ 10^{14}$	13.10^{13}
120°K	7.6	"	"
220°K	7.	"	"
300°K	$6.8\ 10^{15}$	"	"

Les fréquences ω_v sur lesquelles sont centrées les bandes sont déduites des valeurs expérimentales (tableaux 3 , 4 et 21 (300°K)).

2°) Discutions

- La "remontée" plus rapide du fond continu lorsqu'on augmente la température peut être expliquée par le fait que

proportionnellement, à un endroit où il n'y a pas de bandes importantes, les combinaisons faisant intervenir des modes de fréquences très différentes sont plus importantes. Or l'absorption provenant de la combinaison de deux modes de fréquences égales varie beaucoup moins avec la température que celle provenant de la combinaison de deux modes de fréquences assez differentes: à une température donnée, $1+n_1+n_2$ est minimum lorsque $\omega_1=\omega_2$.

Si cette explication est exacte on doit, proportionnellement, avoir une variation plus rapide du fond continu à basse température, par rapport aux bandes, qu'à température élevée. On peut caractériser cette variation par la quantité : $\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT}$. Le tableau ci-dessus donne les valeurs pour la zone B et le sommet de la bande B_2 pour 9ºK et pour 300ºK (figs. 29 ,29bis ,39, 40 , 41).

valeurs de $\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT}$

T	Fond continu (B)	Bande B_2	$\left(\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right)_{f.c} / \left(\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right)_{B_2}$
9ºK	$1.02\ 10^{-3}$	$0,159\ 10^{-3}$	6.4
300ºK	$1.96\ 10^{-3}$	$0,98\ 10^{-3}$	2

Proportionnellement la remontée du fond continu est donc plus importante en basse température. Si l'on fait un calcul pour connaître les valeurs ω_1 et ω_2 des modes qui se conbinent pour fournir le fond continu d'après cette variation on trouve que ω_1 est de l'ordre de 130 cm^{-1} . Ce qui indique bien une prépondérance de modes de basse fréquence et implique surtout qu'une telle explication est plausible.

Cependant cette explication est basée sur la forme de la susceptibilité que nous avons adoptée:(7,6) et (7,7) ,déduite de (4,27).Il peut être maintenant nécessaire de faire intervenir d'autres termes ,plus petits,dans la susceptibilité(on se rapportera à son expression dans l'appendice II).On voit qu'il faut certainement faire intervenir le terme (A2,6) (appendiceII) égal à une somme de termes proportionnels à $(2\, n_{j_1}(\vec{k}_1) + 1)$, quoique $M_{\alpha j j}(\vec{0},\vec{0})$ soit nul pour un cristal ayant un centre de symétrie et que $M_{\alpha j j_1 j_1}(\vec{0},\vec{k}_1,-\vec{k}_1)$ doivent être faible pour les accoustiques de petits vecteurs d'onde où $(2\, n_{j_1}(\vec{k}_1) + 1)$ est prépondérant.

- On remarque que la principale déviation de nos calculs par rapport à l'expérience provient du fait que certaines bandes "ressortent" trop à 300ºK, bien que l'on "adapte" le font continu. Ceci implique une autre sorte de phénomène. Si l'on considère l'expression complète de la susceptibilité (app. AII), on voit que certains termes sont négatifs (A 2,7) (A 2,8) donc ces termes peuvent diminuer la variation de χ lorsque T varie. Cependant (A 2,7) comme (A 2,5), varient de la même façon que le terme principal (A. 2.4). Ce ne sera donc pas eux qui interviendront. Le terme (A 2,8) implique des combinaisons à 3 phonons qui, si elles sont plus faibles, sont par contre plus nombreuses et peuvent parfaitement intervenir. Un autre type de combinaison à 3 phonons peut aussi apparaître dans la self énergie $\sum_{jj}(\Omega+\varepsilon)$ et donc intervenir directement dans (A 2,4). Essayons de calculer dans quelle proportion peuvent intervenir les termes (A 2,8). Considérons la bande B_2 (figs 39 à 41). La variation excédentaire relative par rapport à l'expérience est de 10% environ ,lorsque la température varie de 9°K à 300°K .

- Appelons Fr la fonction réelle, c'est à dire conforme à l'expérience, suivant laquelle varie le coefficient d'absorption (α est proportionnel à ε'' donc à la partie imaginaire de χ). On a d'aprés la forme de χ et pour un Ω donné:

$$F_r = A(1 + n_1 + n_2) + B f(T) + Y \qquad (7.8)$$

Où A est le coefficient de l'ensemble de termes qui varie suivant $(1 + n_1 + n_2)$, B le coefficient du terme (A 2,8)*: alors $f(T) = (1 + n_1 + n_2 + n_3 + n_1 n_2 + n_1 n_3 + n_2 n_3)$.
Y est la partie due au fond continu. Tous ces coefficients sont inconnus.

Nous avons supposé pour le calcul que le système varie suivant une fonction Fc telle que

$$F_c = C(1 + n_1 + n_2) + X \qquad (7,9)$$

où C est une constante que nous avons adapté et X représente le fond continu choisi.
Nous avons ajusté les courbes à 9ºK donc $(n_1 = n_2 = n_3 = 0)$ $F_c = F_r$ et nous avons alors pris pour C et X la valeur

$$C + X_{9°K} = A + B + Y_{9°K} \qquad (7,10)$$

Dans notre calcul $X_{9ºK} = 1,8C$
Donc $$C = \frac{1}{2,8}(A + B + Y_{9°K}) \qquad (7,11).$$

* Il est en effet probable que ce sont surtout des processus "sommes"(et non différences) de trois phonons qui interviennent dans cette zone.

A 300ºK on obtient pour la bande B_2 : $1 + n_1 + n_2 \sim 1,3$
Ces deux fonctions deviennent :

$$F_r^{300K} = 1,3\,A + B\,f(300°K) + Y_{300°K} \qquad (7,12)$$

$$F_c^{300°K} = 1,3\,C + X_{300°K} \qquad (7,13)$$

$f(T)$ est une fonction qui dépend des fréquences des modes qui se combinent dans des processus à 3 phonons. Si les 3 fréquences sont égales on trouve $f(300°K) = 4,5$. Si les fréquences sont inégales la valeur de f(300) sera plus élevée et peut devenir très grande si l'on fait intervenir des phonons accoustiques de petit vecteur d'onde. Cependant la densité de ces modes est faible. Aussi si l'on suppose que ce sont des phonons optiques de basse fréquence (ou des phonons accoustiques du bord de la 1ere zone Brillouin) qui interviennent ($\nu_1 \sim 100\ cm^{-1}$) on obtient $f(300ºK) = 7,5$. Nous prendrons une valeur moyenne : $f(300) = 6$.
Dans notre calcul $X_{300ºK} = 2,55C$. Enfin nous supposerons, ce qui semble raisonnable, que le fond continu réel est dans les mêmes proportions que dans notre calcul. Aussi

$$Y_g = 1,8\,(A + B) \qquad (7,14)$$

En tenant compte de ces données on peut calculer (7,12) et (7,13) en fonction de A et B : On a

$$\frac{F_c^{300°K} - F_r^{300°K}}{F_c^{300°K}} = -\frac{0,23\,A + 4,39\,B}{3,85\,(A + B)} \qquad (7,15)$$

Or cette quantité égale à 10%. On obtient

$$B = -\frac{11,5}{100} A = -11,5\% A$$

C'est à dire que l'absorption due au processus à 3 phonons représente 4,5% de l'absorption totale ou encore 7% du fond continu. Ce qui est très acceptable.

Les processus à 3 phonons interviennent dans l'expression de la susceptibilité (Appendice II) soit par le terme négatif (A 2,7) soit par un terme positif s'introduisant par l'intermédiaire de la self-énergie dans (A 2,4). Le signe-implique que pour expliquer le comportement de B_2 à l'aide des processus à 3 phonons, le terme (A 2,7) est prépondérant. Un tel cas est possible et acceptable mais est difficilement vérifiable. De plus nous avons pris comme hypothèse de départ que B_2 provenait d'un processus à 2 phonons ce qui semble le plus probable, mais elle pourrait provenir aussi de processus sommes ou différences à 3 phonons. Il serait certainement possible d'expliquer alors son comportement. De toute manière, toutes les explications impliquent des processus d'ordre élevé .

3º) Conclusion

Ces expériences nous ont donc permis de mettre en évidence un certain nombre de points :

- Les calculs en général sont en bon accord avec les faits expérimentaux. Il est cependant nécessaire de faire appel à des termes d'ordre assez élevé dans l'expression de χ.

- Si l'on considère seulement l'ordre des termes d'après leur type de variation en fonction de la température il suffit d'aller jusqu'au 3ème ordre (processus à 3 phonons).

- Ceci consacre la supériorité des techniques utilisant les méthodes de la théorie quantique des champs. Celle-ci fournit des résultats valables pour toutes les zones du spectre (alors que les calculs classiques (18), ne sont valables que pour $\Omega \neq \omega_j(\vec{0})$) et permet de calculer assez aisément des termes d'ordre élevé qui, nous l'avons vu, interviennent dans une proportion sensible.

- Pour déterminer φ_{ij} (Chapitre IV), donnant la proportion dans laquelle interviennent les effets dûs au 2ème ordre du moment, on avait supposé que ces termes annulaient le terme principal (A 2,4) pour la fréquence de coupure des combinaisons à 2 phonons. Cependant les termes (A 2,7) interviennent dans le même sens. Donc l'introduction de termes dus aux combinaisons à 3 phonons diminuent l'effet des termes du 2ème ordre du moment. Ce qui prouve que ce sont surtout les effets dus à l'anharmonicité qui sont prépondérants dans les cristaux ioniques.

De plus nous voyons que devant la complexité du problème il est nécessaire de rechercher un moyen expérimental permettant de "personnaliser" les processus. Ceci consiste à pouvoir agir sur une des combinaisons ou sur les modes intervenant dans certaines combinaisons sans modifier notablement l'ensemble des autres. Une première idée est d'exercer un champ uniaxial (pression, électrique, magnétique..) modifiant la symétrie du cristal et donc les règles de sélection. Cependant les processus impliquent des répartitions presque continues des niveaux d'énergie. Aussi les effets d'une

action seront difficilement décelables. Un autre procédé consiste à modifier les nombres d'occupation (c'est à dire l'intensité de vibration) d'un mode intervenant dans un processus donné , pour une action secondaire où il est le seul actif. Il est inutile d'irradier le cristal avec ce rayonnement ayant la fréquence du mode dispersif $\omega_j(\vec{o})$ celui-ci ne sert qu'au "transfert" de l'énergie ($n_j(\omega_j(\vec{o}))$ n'intervient pas dans les formules). Mais on peut imaginer d'utiliser du $F_2Mg;Ni^{++}$ en fluorecsence : les électrons excités perdent de l'énergie en créeant un photon et un phonon (certainement Γ_9). On pourrait agir ainsi sur les combinaisons impliquant Γ_9.

Cependant avant de commencer de telles expériences qui nécessitent un appareillage important (double spectromètre) il est nécessaire de bien les approfondir théoriquement.

Enfin la mise en évidence d'une part assez importante d'absorption due à des combinaisons d'ordre élevé montre que ces processus ne sont pas négligeables. C'est à dire que si on voulait retrouver exactement le spectre d'absorption du cristal il faudrait tenir compte des termes du 3ème et du 4ème ordre dans le développement de l'énergie potentielle, ainsi que des termes du 2ème et 3ème ordre dans le développement du moment et il faudrait calculer les densités combinées des modes dans les processus à 2 et 3 phonons en tenant compte des règles de selection dans chaque cas. Compte tenu de difficultés que l'on a au départ simplement pour le calcul de courbes de dispersion valables même dans des cas simples comme les réseaux cubiques, il semble que

les types de considérations que nous avons développés dans ce chapitre soit les seuls possibles (surtout dans le cas des cristaux assez compliqués).

Cependant une meilleure connaissance des courbes de dispersion et des densités de modes nous permettraient de préciser, au moins, les zones d'accumulation des processus à 2 phonons et de vérifier les interprétations que nous avons fournies sur l'origine des bandes. C'est ce que nous envisageons d'entreprendre prochainement comme calcul.

Conclusion

Après avoir rapidement décrit le spectromètre infrarouge que nous avons construit, nous avons été amenés afin d'expliquer les bandes d'absorption obtenues en transmission pour le fluorure de magnésium, non seulement à étudier d'une manière très approfondie la dynamique non linéaire des réseaux cristallins, mais aussi à rechercher la réponse d'un tel système à l'action du rayonnement infrarouge. Nous avons trouvé que cette réponse, en un point particulier du spectre, est une fonction complexe de l'ensemble des modes du cristal, ceux-ci intervenant par l'intermédiaire d'un nombre important de paramètres. Devant la complexité du problème dans le cas du F_2Mg, nous avons recherché des formules semi-empiriques, déduites de la théorie, qui nous ont permis, avec les réserves qui s'imposent pour leur validité, d'obtenir des résultats intéressants. Nous avons pu ainsi déterminer quels processus de combinaisons semblent les plus probables pour expliquer les bandes obtenues à partir des fréquences du réseau que nous connaissions. De plus une étude plus poussée de la variation de l'intensité d'absorption en fonction de la température nous a permis de mettre en évidence l'existence de processus d'ordre élevé. Il est maintenant nécessaire pour aller plus loin de reprendre le calcul des courbes de dispersion pour plusieurs directions de la 1ere zone Brillpuin. C'est ce que nous allons faire avec M.MONTANER . Il serait aussi nécessaire de calculer les densités des modes et de combiner ces densités, dans le cadre de processus à 2 et 3 phonons, en tenant compte des règles de sélection, puis d'introduire les coefficients anharmoniques.

On se rend compte de la complexité du problème surtout dans le cas d'un cristal quadratique à 6 atomes par maille. De plus, une fois les coefficients ajustés pour retrouver les résultats expérimentaux, on peut se demander quelle serait leur réalité physique. Aussi pensons-nous qu'il serait préférable dans le cadre de ces cristaux de rechercher des expériences qui mettent en évidence des processus de combinaisons particuliers. Nous avons proposé le principe de quelques unes de ces expériences. C'est aussi dans cette direction que nous nous proposons de continuer ce travail.

APPENDICE I

Pour simplifier l'écriture groupons les 3 indices α, K, l en un seul indice i prenant 3Mg valeurs différentes. L'énergie cinétique et potentielle s'écrivent :

$$T = \frac{1}{2} M_{ij} \dot{U}^i \dot{U}^j \qquad \Phi = \frac{1}{2} \Phi_{ij} U^i U^j \tag{A1,1}$$

avec la convention d'Einstein. Les U^i sont les composantes du vecteur déplacement $\vec{U}$ tel que

$$\vec{U} = U^i \vec{e}_i \tag{A1,2}$$

Si l'on effectue le changement de base $\vec{\mathcal{E}}_\upsilon = A^i_\upsilon \vec{e}_i$ les composantes du vecteur $\vec{U}$ se transforment de telle manière que si $\vec{U} = U^\upsilon \vec{\mathcal{E}}_\upsilon$

$$U^\upsilon = B^\upsilon_i U^i \tag{A1,3}$$

où B^υ_i sont les éléments de la matrice inverse de celle définie par les A^i_υ et les tenseurs Mij et Φij se transforment de telle manière que (53)

$$\Phi_{\upsilon\upsilon'} = A^i_\upsilon A^j_{\upsilon'} \Phi_{ij} \quad \text{et} \quad M_{\upsilon\upsilon'} = A^i_\upsilon A^j_{\upsilon'} M_{ij} \tag{A1,4}$$

<u>Appliquons ces résultats au Chapitre III</u> :

Les indices i et υ représentent maintenant 2 groupes de 3 indices :

$$i \longrightarrow \alpha, \kappa, \ell \quad \text{et} \quad \upsilon \longrightarrow \alpha, \kappa, k$$

et on définit le premier changement de base par :

$$A^i_k = A^{\alpha'\kappa'\ell'}_{\alpha\kappa k} = \delta_{\alpha\alpha} \delta_{\kappa\kappa'} \frac{1}{\sqrt{N m_\kappa}} e^{2\pi i \vec{k}_0 \left[\vec{r}(\ell) + \vec{r}_\kappa\right]} \tag{A1,5}$$

<u>Nouvelle norme</u>.

Le nouvel espace étant défini sur les complexes on utilise une norme hermétique :
Pour la base réelle de départ on a d'après (3,23)

$$(\vec{e}_i, \vec{e}^*_j) = (\vec{e}_{\alpha\kappa\ell}, \vec{e}^*_{\alpha'\kappa'\ell'}) = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\kappa\kappa'} \Delta(\ell - \ell') \tag{A1,6}$$

On obtient à l'aide de (A1,5)

$$(\vec{\mathcal{E}}_{\alpha\kappa k}, \vec{\mathcal{E}}^*_{\alpha'\kappa'k'}) = \frac{e^{2\pi i (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_{\kappa'}}}{m_{\kappa'}} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\kappa\kappa'} \Delta(\vec{k} - \vec{k}') \tag{A1,7}$$

où $\Delta(\vec{k} - \vec{k}') = \begin{cases} 1 & \text{si } (\vec{k}-\vec{k}') = \vec{K} \\ 0 & \text{dans les autres cas} \end{cases}$ (A1,8)

$\vec{K}$ étant un vecteur défini par le fait que $\vec{K}.\vec{r}(l) =$ entier $\forall$ l. Ceci permet de définir le vecteur $\vec{K}$ comme un vecteur du réseau réciproque (espace dual).

Valeur de $\vec{k}$

De la définition de $\Delta(l - l')$ dans (A1,6) et d'après (3,20) on ne change rien si on ajoute $\vec{N}$ à $\vec{l}$. Donc (A1,5) doit aussi être invariant

donc $e^{2\pi i \vec{k}.\vec{N}} = 1$ soit: $\vec{K}.\vec{N} = p$(entier); alors $\vec{k}$ peut prendre N valeurs différentes non équivalentes (par rapport au produit scalaire $\vec{k}.\vec{r}(l)$). ($N = N_1 . N_2 . N_3$ où N_1, N_2, N_3 sont les composantes de $\vec{N}$)

Si $\vec{K}$ est défini par $\vec{K} = K_1 \vec{A}_1 + K_2 \vec{A}_2 + K_3 \vec{A}_3$ alors

$$\vec{k} = \frac{k_1}{N_1}\vec{A}_1 + \frac{k_2}{N_2}\vec{A}_2 + \frac{k_3}{N_3}\vec{A}_3 \qquad \text{(A1,9)}$$

Matrice inverse de A

On vérifie que

$$B^{\alpha\kappa k}_{\alpha'\kappa' l} = \sqrt{\frac{m_\kappa}{N}}\,\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\kappa\kappa'}\, e^{-2\pi i \vec{k}.[\vec{r}(l)+\vec{r}_\kappa]} \qquad \text{(A1,10)}$$

est bien la matrice inverse de $A^{\alpha'\kappa' l}_{\alpha\kappa k}$

Calcul des nouvelles formes.

a) composantes. On applique (A1,3) on obtient

$$U_{\alpha\kappa k} = \sum_l \sqrt{\frac{m_\kappa}{N}}\, e^{-2\pi i \vec{k}.[\vec{r}(l)+\vec{r}_\kappa]} \qquad \text{(A1,11)}$$

b) matrice des masses.

$$M_{\alpha\kappa k,\alpha'\kappa' k'} = \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\kappa\kappa'}\, e^{2\pi i(\vec{k}+\vec{k}').\vec{r}_\kappa}\, \Delta(\vec{k}+\vec{k}') \qquad \text{(A1,12)}$$

c) matrice du potentiel

$$\Phi_{\alpha\kappa k,\alpha'\kappa' k'} = e^{2\pi i[\vec{k}.\vec{r}_\kappa + \vec{k}'.\vec{r}_{\kappa'}]}\, \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}}\, D_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'}(\vec{k})\, \Delta(\vec{k}-\vec{k}')$$

avec

$$D_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'}(\vec{k}) = \sum_l \Phi_{\alpha\kappa l,\alpha'\kappa 0}\, e^{2\pi i \vec{k}.\vec{r}(l)} \qquad \text{(A1,13)}$$

où on a utilisé l'invarience de Φ sous une translation quelconque du réseau.

De l'expression de $\vec{k}$, (A1,9) on choisit souvent pour intervalle de variation $k_i \in \left[-\frac{N_i}{2}, +\frac{N_i}{2}\right[$. Alors la seule solution possible, pour que $\Delta(\vec{k}+\vec{k}')$ soit différent de zéro, est $\vec{k} = -\vec{k}'$.

Alors $$\Phi_{\alpha\kappa\ell,\alpha'\kappa'\ell'} = e^{2\pi i \vec{k}\left[\vec{\ell}_\kappa - \vec{\ell}_{\kappa'}\right]} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} D_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'}(\vec{k})\,\Delta(\vec{k}+\vec{k}') \qquad (A1,14)$$

L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \frac{1}{2}\sum_{k,k'}\left[\sum_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'} M_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'}(\vec{k})\,\dot{U}_{\alpha\kappa\ell}\,\dot{U}_{\alpha'\kappa'\ell'} + \sum_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'} D_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'}(\vec{k})\,U_{\alpha\kappa\ell}\,U_{\alpha'\kappa'\ell'}\right]\Delta(\vec{k}+\vec{k}')$$

Cette forme incite à rechercher une nouvelle transformation qui diagonalisera la forme entre crochets définie pour un $\vec{k}$ donné. En tenant compte de (A,11) on voit que $U_{\alpha\kappa,-k} = U^*_{\alpha\kappa k}$. On est alors ramené à la diagonalisation de deux formes hermitiques associées à la matrice réelle M (et d'ailleurs déjà diagonale) et surtout à la matrice $D_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'}(\vec{k})$.

Soit $\omega^2_j(\vec{k})$ les 3g valeurs propres de $D_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'}(\vec{k})$. A chaque valeur propre $\omega^2_j(\vec{k})$ correspond un vecteur propre $\vec{W}_j(\vec{k})$ tel que

$$\vec{W}_j(\vec{k}) = \sum_{\alpha\kappa} W_{j,\alpha\kappa}(\vec{k})\,\vec{\varepsilon}_{\alpha\kappa}(\vec{k}) \qquad (A1,15)$$

On choisi cette transformation unitaire ; ceci entraine :

$$\sum_{\alpha\kappa} W_{j,\alpha\kappa}(\vec{k})\,W^*_{j',\alpha\kappa}(\vec{k}) = \delta_{jj'} \qquad (A1,16)$$

$$\sum_{j} W_{j,\alpha\kappa}(\vec{k})\,W^*_{j,\alpha'\kappa'}(\vec{k}) = \delta_{\alpha\alpha'}\,\delta_{\kappa\kappa'}$$

Et on appliquant (A,3) on obtient les nouvelles coordonnées :

$$Q_j(\vec{k}) = \sum_{\alpha\kappa} W^*_{j\alpha\kappa}(\vec{k})\,U_{\alpha\kappa\ell} \qquad (A1,17)$$

La matrice $D_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'}(\vec{k})$ est telle que

$$\sum D_{\alpha\kappa,\alpha'\kappa'}(\vec{k})\,W_{j,\alpha'\kappa'}(\vec{k}) = \omega^2_j(\vec{k})\,W_{j,\alpha\kappa}(\vec{k}) \qquad (A1,18)$$

La matrice M est inchangée.
L'Hamiltonien s'écrit.

$$H = \frac{1}{2}\sum_{k,k'}\left[\sum_j \dot{Q}_j(\vec{k})\,\dot{Q}^*_j(\vec{k}) + \sum \omega^2_j(\vec{k})\,Q_j(\vec{k})\,Q^*_j(\vec{k})\right]\Delta(\vec{k}+\vec{k}') \qquad (A1,20)$$

que l'on peut aussi écrire :

$$H = \frac{1}{2}\sum_{k,k'}\left[\dot{Q}_j(\vec{k})\,\dot{Q}_j(\vec{k}')\,\Delta(\vec{k}+\vec{k}') + \omega^2_j(\vec{k})\,Q_j(\vec{k})\,Q_j(\vec{k}')\,\Delta(\vec{k}+\vec{k}')\right]$$

En conclusion la recherche de solutions en onde plane pour U revient à un changement de base qui ordonne la matrice $\Phi_{\alpha\kappa\ell,\alpha'\kappa'\ell'}$. Mais ceci n'est possible que parce que nous avons choisi le produit scalaire (A1,6) de cette forme c'est à dire que nous avons admis l'équivalence de deux points se déduisant l'un de l'autre par une translation $\vec{N}$.

APPENDICE II

Termes successifs dans le calcul de la susceptibilité électrique (d'après ,) . On tient compte du terme du 4ème ordre dans le développement de l'énergie potentielle car celui-ci apparaît au 1er ordre dans la perturbation.

On pose:

$$g(1,2,\Omega+i\varepsilon) = \sum_{\pm} \frac{2(\omega_\gamma(k) \pm \omega_{\gamma'}(k))\left[\left(n_\gamma(k)+\frac{1}{2}\right) \pm \left(n_{\gamma'}(k)+\frac{1}{2}\right)\right]}{(\omega_\gamma(k) \pm \omega_{\gamma'}(k))^2 - (\Omega+i\varepsilon)^2}_{\varepsilon \to 0_+} \tag{A2,1}$$

$$\sum_{\gamma\gamma}(\vec{0},\Omega+i\varepsilon) = \left[\frac{12}{\hbar}\sum_{k\gamma_1} V_{\gamma\gamma\gamma_1\gamma_1}(\vec{0},\vec{0},\vec{k},-\vec{k})\left(2n_{\gamma_1}(k)+1\right)\right]$$

$$-\left[\frac{36}{\hbar^2}\sum_{k\gamma_1} V_{\gamma\gamma\gamma}(\vec{0},\vec{0},\vec{0})\, V_{\gamma\gamma_1\gamma_1}(\vec{0},\vec{k}_1,-\vec{k}_1)\frac{1}{\omega_\gamma(0)}\left(2n_{\gamma_1}(k_1)+1\right)\right]$$

$$-\frac{18}{\hbar^2}\sum_{k\gamma_1\gamma_2}\left|V_{\gamma\gamma_1\gamma_2}(\vec{0},\vec{k}_1,-\vec{k}_1)\right|^2 g(1,2,\Omega+i\varepsilon) + \cdots \tag{A2,2}$$

avec

$$n_\gamma(k) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_\gamma(k)}{kT}} - 1} \tag{A2,3}$$

On obtient alors pour la susceptibilité (avec un seul oscillateur dispersif):

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \frac{2\, M_{\alpha\gamma}(\vec{0})\, M_{\beta\gamma}(\vec{0})\, \omega_\gamma(0)}{\hbar\left(\omega_\gamma^2(0) - \Omega^2 + 2\,\omega_\gamma(0)\, \Sigma_{\gamma\gamma}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon)\right)} \tag{A2,4}$$

$$+ \sum_{k\gamma_1\gamma_2} \frac{2}{\hbar} \left| M_{\alpha\gamma_1\gamma_2}(\vec{k}, -\vec{k}) \right|^2 g(1, 2, \Omega + i\varepsilon) \tag{A2,5}$$

$$+ \left[\sum_{k\gamma_1} \left(\frac{3}{\hbar} M_{\alpha\gamma\gamma_1\gamma_1}(\vec{0}, \vec{k}_1, -\vec{k}_1) - \frac{12}{\hbar^2} M_{\alpha\gamma\gamma}(\vec{0}, \vec{0}) \times \right.\right.$$

$$\left.\left. V_{\gamma\gamma_1\gamma_1}(\vec{0}, \vec{k}, -\vec{k}) \frac{1}{\omega_\gamma(\vec{0})} \right) \left(2\, n_{\gamma_1}(k_1) + 1 \right) \right] M_{\beta\gamma}(\vec{0}) \times$$

$$\frac{4\, \omega_\gamma(\vec{0})}{\omega_\gamma^2(0) - \Omega^2 + 2\, \omega_\gamma(\vec{0})\, \Sigma_{\gamma\gamma}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon)} \tag{A2,6}$$

$$- \frac{6}{\hbar^2} \sum \frac{2\, \omega_\gamma(\vec{0})\, M_{\alpha\gamma}(\vec{0})\, M_{\beta\gamma\gamma}(\vec{k}, -\vec{k})\, V_{\gamma\gamma_1\gamma_2}(\vec{0}, \vec{k}, -\vec{k})\, g(1, 2, \Omega + i\varepsilon)}{\omega_\gamma^2(\vec{0}) - \Omega^2 + 2\, \omega_\gamma(\vec{0})\, \Sigma_{\gamma\gamma}(\vec{0}, \Omega + i\varepsilon)} \tag{A2,7}$$

$$
-\frac{48}{\hbar^2}\sum_{\substack{k\,k_2\\ j_1 j_2 j_3}}\left\{\frac{M_{\alpha j}(0)\,M_{\beta j}(k_1\,k_2 k_3)\,V(-k_1,-k_2,-k_3)\,\Delta(\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3)}{\omega_j^{0\,2}(0)-\Omega^2+2\,\omega_j^{0}(0)\left[\sum_{jj}(0,\Omega+i\varepsilon)\right]}\right.
$$

$$
\times\left[\sum_{\pm}(2\mp 1)\,\frac{2\left(\omega_{j_1}(k_1)+\omega_{j_2}(k_2)\pm\omega_{j_3}(k_3)\right)\left[(n_{j_1}(k_1)+1)(n_{j_2}(k_2)+1)\left(n_{j_3}(k_3)+\frac{1}{2}\mp\frac{1}{2}\right)\right.}{\left(\omega_{j_1}(k_1)+\omega_{j_2}(k_2)\pm\omega_{j_3}(k_3)\right)^2-(\Omega+i\varepsilon)^2}\right.
$$

$$
\left.\left.\frac{-\,n_{j_1}(k_1)\,n_{j_2}(k_2)\left(n_{j_3}(k_3)+\frac{1}{2}\mp\frac{1}{2}\right)}{}\right]\right\}\qquad\text{(A2,8)}
$$

On rappelle que : (avec un seul oscillateur dispersif)

$$
M_\alpha = M_{\alpha j}(0)\,A_j(k) + \sum_{\substack{j\,j\\ k_1 k_2}} M_{\alpha j_1 j_2}(k_1\,k_2)\,\Delta(k_1+k_2)\,A_{j_1}(k_1)\,A_{j_2}(k_2)
$$

$$
+\sum_{\substack{j_1 j_2 j_3\\ k_1 k_2 k_3}} M_{\alpha j_1 j_2 j_3}(k_1,k_2,k_3)\,\Delta(\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3)\,A_{j_1}(k_1)\,A_{j_2}(k_2)\,A_{j_3}(k_3)
$$

$$
+\cdots
$$

APPENDICE III

Exemple de matrices correspondant à des représentations de points du bord de la première zone Brillouin: A_1 et M_1.

Introduisons les matrices:

$$A=\begin{pmatrix}0 & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix};\quad B=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix};\quad C=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix};\quad D=\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix};$$

$$E=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix};\quad F=\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix};\quad G=\begin{pmatrix}0 & -1\\ -1 & 0\end{pmatrix}.$$

Matrices correspondant à la représentation A_1:

Opérations	Matrices	Opérations	Matrices
$(E\|\vec{t}_n)$	B	$(C_4^1\|\vec{v}+\vec{t}_n)$	F
$(C_2\|\vec{t}_n)$	B	$(C_4^3\|\vec{v}+\vec{t}_n)$	F
$(C_2'^1\|\vec{t}_n)$	E	$(S_4^1\|\vec{v}+\vec{t}_n)$	C
$(C_2'^2\|\vec{t}_n)$	E	$(S_4^3\|\vec{v}+\vec{t}_n)$	C
$(i\|\vec{t}_n)$	E	$(C_2''^1\|\vec{v}+\vec{t}_n)$	G
$(\sigma_h\|\vec{t}_n)$	E	$(C_2''^2\|\vec{v}+\vec{t}_n)$	G
$(\sigma_d^1\|\vec{t}_n)$	B	$(\sigma_v^1\|\vec{v}+\vec{t}_n)$	F
$(\sigma_d^2\|\vec{t}_n)$	B	$(\sigma_v^2\|\vec{v}+\vec{t}_n)$	F

Chaque matrice doit être multipliée par $\exp(i2\pi\vec{k}_A.\vec{t}_n)$.

Matrices correspondant à la représentation M_1:

Opérations	Matrices	Opérations	Matrices
$(E\|\vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix}B & A\\ A & B\end{pmatrix}$	$(C_4^1\|\vec{v}+\vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix}A & C\\ D & A\end{pmatrix}$

Opérations	Matrices	Opérations	Matrices
$(C_2 \mid \vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} E & A \\ A & E \end{pmatrix}$	$(C_4^3 \mid \vec{v}+\vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} A & D \\ C & A \end{pmatrix}$
$(C_2'^1 \mid \vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} A & E \\ E & A \end{pmatrix}$	$(S_4^1 \mid \vec{v}+\vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} A & D \\ C & A \end{pmatrix}$
$(C_2'^2 \mid \vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} A & E \\ E & A \end{pmatrix}$	$(S_4^3 \mid \vec{v}+\vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} A & C \\ D & A \end{pmatrix}$
$(i \mid \vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} E & A \\ A & E \end{pmatrix}$	$(C_2''^1 \mid \vec{v}+\vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} D & A \\ A & C \end{pmatrix}$
$(\sigma_h \mid \vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} E & A \\ A & E \end{pmatrix}$	$(C_2''^2 \mid \vec{v}+\vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} C & A \\ A & D \end{pmatrix}$
$(\sigma_d^1 \mid \vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} A & E \\ E & A \end{pmatrix}$	$(\sigma_v^1 \mid \vec{v}+\vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} D & A \\ A & C \end{pmatrix}$
$(\sigma_d^2 \mid \vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} A & E \\ E & A \end{pmatrix}$	$(\sigma_v^2 \mid \vec{v}+\vec{t}_n)$	$\begin{pmatrix} C & A \\ A & D \end{pmatrix}$

Chaque matrice supérieure doit être multipliée par $\exp(i2\pi\vec{k}_{M_1}.\vec{t}_n)$ et chaque matrice inférieure par $\exp(i2\pi\vec{k}_{M_2}.\vec{t}_n)$.

Laconnaissance de ces fonctions permet de trouver des fonctions de symétrie adaptée à la représentation correspondante, pour le bord de la 1ère zone Brillouin, en utilisant la même technique qu'au chap.VI.

APPENDICE IV

Relations, entre les termes non -coulombiens et les fréquences, déduites des expressions des coordonnées normales (chap.VI). Résultats actuels des calculs effectués sur le F_2Mg en collaboration avec A.MONTANER.

On pose: (voir figure 35)

$$\alpha_1 = \Phi_{11,12}\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix};\ \alpha'_1 = \Phi_{14,11}\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix};\ a_1 = \Phi_{13,12}\begin{pmatrix}0\\\begin{pmatrix}-a\\-a\\0\end{pmatrix}\end{pmatrix};\ b_1 = \Phi_{23,12}\begin{pmatrix}0\\\begin{pmatrix}-a\\-a\\0\end{pmatrix}\end{pmatrix};\ \beta_1 = \Phi_{25,16}\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix}$$

$$\gamma_1 = \Phi_{14,12}\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix};\ \gamma'_1 = \Phi_{14,12}\begin{pmatrix}0\\\begin{pmatrix}a\\0\\0\end{pmatrix}\end{pmatrix};\ x_5 = \Phi_{14,13}\begin{pmatrix}0\\\begin{pmatrix}a\\a\\0\end{pmatrix}\end{pmatrix};\ x'_5 = \Phi_{24,22}\begin{pmatrix}0\\\begin{pmatrix}a\\0\\0\end{pmatrix}\end{pmatrix};\ \gamma_1 = \Phi_{32,31}\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix}$$

$$\gamma'_1 = \Phi_{35,32}\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix};\ c_1 = \Phi_{33,32}\begin{pmatrix}0\\\begin{pmatrix}-a\\-a\\0\end{pmatrix}\end{pmatrix};\ x_9 = \Phi_{34,32}\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix};\ x'_9 = \Phi_{34,32}\begin{pmatrix}0\\\begin{pmatrix}a\\0\\0\end{pmatrix}\end{pmatrix};$$

- On obtient: (m est la masse du fluor et M celle du magnésium)

$$\omega^2(\Gamma_1) = m^{-1}(\alpha_1 + 2\alpha'_1 + 2a_1 + 2b_1 + \beta_1 + 4x_5 + 4x'_5)$$
$$\omega^2(\Gamma_2) = m^{-1}(\alpha_1 + 2\alpha'_1 + 2a_1 - 2b_1 - \beta_1 + 4x_1 + 4x'_1)$$
$$\omega^2(\Gamma_3) = m^{-1}(\alpha_1 + 2\alpha'_1 + 2a_1 + 2b_1 + \beta_1 + 4x_1 + 4x'_1)$$
$$\omega^2(\Gamma_4) = m^{-1}(\alpha_1 + 2\alpha'_1 + 2a_1 - 2b_1 - \beta_1 + 4x_5 + 4x'_5)$$
$$\omega^2(\Gamma_5) = m^{-1}(\gamma_1 + 2\gamma'_1 + 2c_1 + 4x_9 + 4x'_9)$$
$$\omega^2(\Gamma_+) = 2M^{-1}(\gamma_1 + 2\gamma'_1) - m^{-1}(\gamma_1 + 2\gamma'_1)$$

-Dans l'etat actuel de nos calculs les valeurs adoptées pour les constantes sont: ($\times 10^4$ dy./cm)

α_1	α'_1	a_1	b_1	β_1	x_1	x'_1	x_5	x'_5	γ_1	γ'_1	c_1	x_9	x'_9
2,4	2;2	0,8	3,4	2,14	1,564	1,564	0,179	0,179	6,275	0,374	0,18	0,302	0,3

-Les fréquences obtenues avec ces valeurs sont données ci-dessous et sont comparées à d'autres valeurs obtenues soit expérimentalement (I.R. ,Raman, neutrons , fluorescence), soit par le calcul (modèle de KATIYAR et KRISHNAN). Les termes coulombiens n'étant pas inclus dans ce calcul , ces résultats ne sont donc valables que pour les modes inactifs en I.R. et pour les polarisations transversales des modes actifs au centre de la 1ère zone Brillouin (point Γ).

(cm⁻¹)	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_+	
I.KotK	410	325	515	92	295	438	625
cal.M	409	326	515	39	295	399	?
exp.	410 (R)	358(?) (fluor.)	515 (R)	92 (R) 87(ne.)	295 (R)	399 (I.R.)	625 (I.R.)

(cm⁻¹)	Γ_9	Γ_9	Γ_{10}		Γ_{10}		Γ_{10}	
I.KotK	180	450	242	298	403	404	459	615
I.KotB	209	398	258	?	405	?	452	?
exp.	210(n.) 200(f.)	?	247 (I.R.)	303 "	410 (I.R.)	415 "	450 (I.R.)	617 "

APPENDICE V

Quelques propriétés physiques de F_2Mg.

Structure : $P4_2mnm$; a = 4,625 Å ; c = 3,052 Å

Position des ions :

2 atomes de Mg à (0,0,0) ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

4 atomes de F ((u, u, 0) ($\bar{u}$, $\bar{u}$, 0)) (($\frac{1}{2}$+u, $\frac{1}{2}$- u, $\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}$- u, $\frac{1}{2}$+ u, $\frac{1}{2}$)

avec u = 0,31.

Densité : 3,15 à 25ºC

Chaleur de formation à partir du Mg solide et du F gazeux : 261,4 K. Cal/mole.

Chaleur de vaporisation : 69.8 Kcal/mole.

Energie cohésive : U exp. = 688,3 Kcal/mole, U théorique = 698,8 Kcal/mole de terminé à partir du terme b/r^n avec n = 7.

Chaleur spécifique à pression constante : $Cp = 16,93 + 0,00252\,T - \frac{220,00}{T^2}$ pour $298,96 < T < 1776$º K.

Point de fusion 1270º C ; point débullition 226C° C;

Solubilité dans l'eau : 87,4 mg/100g à 18ºC.

Coefficient de compressibilité : (inverse) =10,11. 10^{11} ergs/cm^3.

Constantes diélectriques :

Statiques
- parallèlement à l'axe : = 4,87 (directement); = 4,6 (I.R.)
- perpend. à l'axe : = 5,45 (directement) ; = 5,4 (I.R.)

Haute fréquence = 1,9 (I.R.).

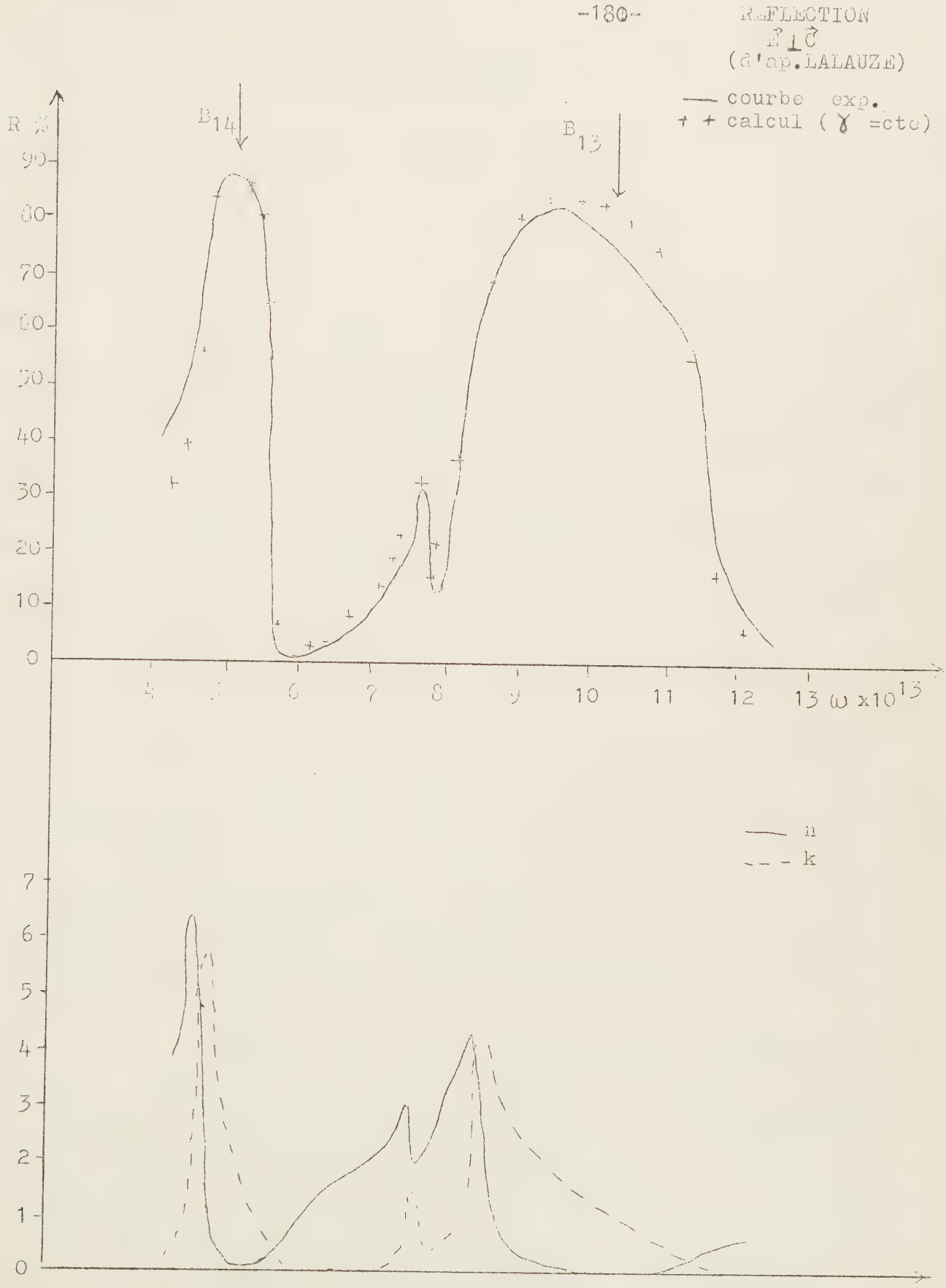


Fig.45 :Facteur de réflexion du F_2Mg.

APPENDICE VI

Réponse du cristal au rayonnement infrarouge.

On traite le champ comme une onde plane de longueur d'onde infini.

L'énergie du cristal est :

$$H = H^{\circ} + H^{1} = H^{\circ} - \vec{M}(t) . \vec{E}\, e^{-i\Omega t + \varepsilon t} \qquad \varepsilon > 0 \to 0 \qquad (A6,1)$$

Le moment dipolaire du cristal est $\vec{M}(t)$

La réponse du cristal est donnée par $\overline{\vec{M}(t)} = Tr\left\{\rho \vec{M}(t)\right\}$ (A6,2)

où ρ est la matrice densité qui a pour équation du mouvement :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \qquad (A6,3)$$

On résoud cette équation par une méthode de perturbation.

On pose : $\rho = \rho^{\circ} + \rho^{1}$. ρ° est la matrice densité non perturbée.

On porte (A6,1), (A6,4) dans (A 6,3). On obtient au 1er ordre :

$$i\hbar \frac{\partial \rho^{1}}{\partial t} = [H^{\circ}, \rho^{1}] + [H^{1}, \rho^{\circ}] \qquad (A6,5)$$

d'où

$$\rho^{1} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} \left([H^{\circ}, \rho^{1}] + [H^{1}, \rho^{\circ}] \right) dt' \qquad (A6,6)$$

On porte (A6,1) dans (A6,2) on tenant compte de (A6,4) on obtient:

$$\overline{\vec{M}(t)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} \left\langle \left[\vec{M}(t'), H^{1}(t') \right] \right\rangle dt' \qquad (A6,7)$$

On suppose qu'il n'y a pas de moment dipolaire permanent.

Sachant que $M_{\alpha}(t) = \chi_{\alpha\beta}(\Omega)\, E \exp[-i\Omega t + i\varepsilon]$, et en tenant compte de (A6,1) et de (A6,7) on obtient:

(t=0)

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{0} \left\langle \left[M_{\alpha}(0), M_{\beta}(t) \right] \right\rangle \exp[-\Omega t + \varepsilon t]\, dt$$

C'est la transformée de Fourier d'une fonction de corrélation.

En tenant compte de la commutation de M_{α} M_{β}, de la périodicité de la trace et de l'intégration sur t on obtient :

$$\chi_{\alpha\beta}(\Omega) = \beta\, G(M_{\beta}, M_{\alpha}, \Omega + i\varepsilon)$$

Table des figures et Tableaux

I. Figures.

Nº		Pages
1	Ensemble monochromateur.	7
2	Ensemble récepteur	10
3	Mécanismes	13
4	Système d'ouverture des fentes	16
5	Electricité - Schéma de principe	18
6	Taux de polarisation	21
6 bis	Spectre du HCl (bande de rotation-vibration)	22
7	Réflection de F_2Mg	37
8 à 25	Coefficients d'absorption du F_2Mg (// et $\perp$ à l'axe) de 9ºK à 300ºK.	38 à 55
26 27	Déplacements des bandes en fonction de la température.	56 57
28 29 30	Variation du coefficient d'absorption en fonction de la température	58 59 60
31	Diagrammes	83
32 33	Courbes de dispersion du F_2Mg - Calcul	101 102
34	Courbes de dispersion du F_2Mg - neutrons	106
35	Structure du F_2Mg	112

36	1ère zone Brillouin du F_2Mg	116
37	Coordonnées normales et fonctions de symétrie adaptée.	130
38	Réflection du F_2Mg (// à l'axe).	133
39 à 44	Calcul du coefficient d'absorption pour différentes températures.	151 – 156
45	Réflection du F_2Mg (1à l'axe).	180

==========

TABLEAUX.

1	Détermination des longueurs d'onde des bandes $(\vec{E} // \vec{C})$	33
2	Détermination des longueurs d'onde des bandes $(\vec{E} \perp \vec{C})$	34
3	Longueurs d'onde des bandes $(\vec{E} // \vec{C})$	35
4	Longueurs d'onde des bandes $(\vec{E} \perp \vec{C})$	36
5	Comparaisons de fréquences calculées et expérimentales pour les modes du point Γ.	100
6	Constantes élastiques du F_2Mg	103
7	Vitesse du son dans le F_2Mg – Comparaison de différentes valeurs	107
8	Opérations de symétrie du groupe facteur $\frac{G}{T}$	113
9	Table des caractères pour Γ.	118
10	Table des caractères pour A et H .	118
11	Table des caractères pour K.	119
12	Table des caractères pour M.	119
13	Décomposition des produits directs	123

14	Règles de sélection pour le groupe $P4_2mm$	124
15	Caractères des représentations engendrées par les vibrations.	126
16	Décomposition des représentations engendrées par les vibrations.	127
17	Règles de sélection pour F_2Mg	127
18	Compatibilité entre les différentes représentations.	128
19	Fréquences des modes actifs en infrarouge.	132
20	Bandes de combinaison obtenues en réflection	134
21	Rappel des fréquences des bandes obtenues en transmission à 300ºK.	135
22	Changement de fréquence en diffusion Raman.	136
23	Changement de fréquence en Raman du 2ème ordre	137
24	Fréquences des modes des points Δ,M.	140
25	Combinaison des fréquences.	142
26	Coefficients dans la self-énergie en réflexion	157
27	Coefficients dans la self-énergie en transmission $(\vec{E}//\vec{C})$	158
28	Coefficients dans la self-énergie en transmission $(\vec{E}\perp\vec{C})$.	159
29	Exemple de groupes de matrices pour Δ_1 et M_1.	176
30	Appendice IV : état actuel des calculs effectués sur le F_2Mg. Comparaison de différents résultats.	178

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. DELOUPY. Thèse Montpellier 1961

(2) C. BENOIT Thèse 3^{e}cycle Montpellier 1965

(3) G.H. DIEKE Expérimental Spectroscopie. Phonons in Perfect lattices and in lattices with point imperfections Aberdeen 1965.

(4) P. JACQUINOT Rev. d'Opt, 33,653, 1954

(5) A. CERF Diplome Montpellier 1966

(6) HERMITAN Diplome Montpellier 1967

(7) M. CADENE (à publier)

(8) R. VIERNE Thèse Montpellier 1968

(9) R. DUVERNEY Thèse Montpellier 1963

(10)A.M. VERGNOUX et C. BENOIT. C.R. Acad.Sc. 261, 4046, 1965

(11)M. RIBET. Thèse 3ème cycle Montpellier 1967.

(12)F. OSWALD and R. SHADE. 2 Naturforsh 9a, 611, 1954.

(13)M. BORN and K. HUANG. Dynamical theory of crystal Lattices Oxford Press. 1956.

(14)L. LANDAU and E. LIFCHITZ Théorie du Champ. Ed. de la Paix.

(15)H. ROSENSTOCK J. Chem. Phys. 23,2415, 1955.

(16)D.LAX and E.BURSTEIN Phys. Rev. 97, 39, 1955

(17)A MARADUDIN and R.F. WALLIS Phys. Rev. 120, 447 ,1960.

(18)B. SZIGETTI Proc. Roy. Soc. A 258, 377, 1959.

(19)R. WEHNER. Phys. Stat. Sol. 15, 725, 1966.

(20)H. BILZ. Phonons in Pesfect Lattices and. Aberdeen 1965.

(21)T. MATZUBARA Prog. Theo. Phys. 14, 351, 1955.

(22)R.A. COWLEY Advances in Physics.12,421,1963,et phonons in Perfect latrices... Aberdeen 1965.

(23)Lattices dynamics WALLIS Copenhague 1963.

(24)A. A. ABRIKOSOV and al.. Methods of quantum field theory in statistical physics. Prentice. Hall 1963.

(25) Séminaire de M. BASSOMPIERRE. Montpellier 1964.

(26) P.N. ZUBAREV. Soviet physics Uspekhi 3,320, 1960.

(27) R. GEIK. Phys. Rev. 138 A. 1495, 1965.

(28) R.S. KATIYAR. and R.S. KRHISNAN. Canad. J. of Physics. 45, 3079, 1967.

(29) S. HAUSSUHL. Phys. Stat. Sol. 28,127, 1968

(30) C. BENOIT, R.KAHN, J.P. TROTIN et R.S. STEVENSON C.R. Acad. Sc. 265, 61, 1968.

(31) R. KAHN. J.P. TROTIN, D. CRIBIER et C. BENOIT Conférence Copenhague (1968) à paraître.

(32) C. BENOIT et A.M. VERGNOUX J. de Physique 27,C2,35, 1966.

(33) J. FERGUSON, H.J. GUGGENHEIM, L.F. JOHNSON, and H. KAMI NURA. J. of Chem. Phys. 38, 2579, 1963.

(34) L.F. JOHNSON, R.E. DIETZ, and H. J. GUGGENHEIM Phys. Rev. Let. 11, 318, 1963.

(35) J. L. BIRMAN Phys. Rev. 127, 1093, 1962.

(36) R.J. ELLIOT and R. LONDON. J. Phys. Chim. Solids 15, 146, 1960

(37) M. LAX and J. HOPFIELD. Phys. Rev. 124, 115, 1960.

(38) M. LAX Phys Rev. 130, 793, 1965.

(39) G.F. KOSTLER Solid State Physics 5, 1957

(40) H. POULET J. Phys. Rad. 26, 684, 1965.

(41) M. HULIN Phys. Stat. Solid.21, 687, 1967.

(42) J. S. LOMONT. Applic. of finite Groups. Acad. Pres 1959.

(43) A. I. GUBANOV and. M. S. SHUR Soviet Phys. Solid States. 2124, 7. 1966.

(44) ALTMANN, quantum thecry II Agregates of particules Bates. Group Theory.

(45) P.S. NARAYANAN. J. Indian Acad. Sci 32 A, 279, 1950.

(46) C. BENOIT J. Phys. Chem., Solids. 28, 2211, 1967.

(47) A. S. BARKER. Phys. Rev. 136, 1290, 1964.

(48) R. LALAUZE. D.E.S. Montpellier. 1965.

(49) W. G. SPITZER, R.C. MILLER, D.A. KLEIMAN and L.E. HOWARTH. Phys. Rev. 126, 1710, 1962

(50) R.S. KRISHNAN and R.S. KATIYAR J. de Phys. 26, 627, 1965.

(51) R.S. KRISHNAN and J. P. RUSSEL. Brit. J. Appl. Phys. 17, 501, 1966.

(52) S.P.S. PORTO, P.A. FLEURY and P.C. DAMEN. Phys. Rev. 154, 522, 1967.

(53) A. LICHNEROWICZ. Algèbre et Analyse Linéaires. Masson & Cie , Paris , 1960 .

(54) F. SEITZ. Théorie Moderne des Solides. Masson & Cie , Paris ,1949.

Table des matières

		page.
Introduction		1
Chapitre I :	Description d'un spectromètre infrarouge construit au laboratoire.	3
Chapitre II :	Transmission du F_2Mg dans la région $8\mu - 13\mu$	25
Chapitre III:	Rappel de la théorie des vibrations dans les réseaux cristallins	61
Chapitre IV :	Théorie de l'absorption infrarouge des cristaux ioniques en présence d'anharmonicité.	75
Chapitre V :	Mesures par diffusion des neutrons lents Discussion sur les courbes de dispersion du F_2Mg.	98
Chapitre VI :	Règles de sélection	111
Chapitre VII:	Interprétation des mesures	132
Conclusion.		168
Appendice I. :	Application de l'algèbre linéaire aux calculs des fréquences du réseau	170
Appendice II :	Expression de la susceptibilité	173
Appendice III:	Exemple de groupes de matrices correspondant aux représentations A_1 et M_1	176
Appendice IV:	Etat actuel de nos calculs sur le F_2Mg	178
Appendice V:	Quelques propriétés physiques du F_2Mg	179
Appendice VI:	Réponse du cristal au rayonnement infrarouge.	181
Table des figures et tableaux.		182
Bibliographie		185.

D E U X I E M E T H E S E

" Proposition donnée par la Faculté "

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le
Le Doyen de la Faculté
des Sciences.

P. DUMONTET.